Tetrallylammonium-Quecksilberjodide als Producte der Einwirkung von Allyljodid auf weissen Präcipitat.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der akademischen Doctorwürde
DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK,

eingereicht

von

ERNST ENSS,
Cand. phil.
aus Dirschau.

DIRSCHAU,
Druck von Conrad Hopp,
1884.

Referent: Professor **O. Jacobsen.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Nachdem es A. W. Hoffmann 1849 gelungen war, durch Einwirkenlassen von Akyljodiden auf alkoholisches Ammoniak künstliche organische Basen darzustellen, welche durch successiven Ersatz von Wasserstoffatomen des Ammoniaks resp. des Ammoniums durch Kohlenwasserstoffreste entstehen, suchte Sonnenschein (Annalen d. Ch. u. Ph. 101. 20) „festzustellen, ob nicht eine noch grössere Freiheit in der Erzeugung dieser Körper dadurch erreicht werden könnte, dass die Haloidverbindungen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe zersetzend auf metallische Stickstoffverbindungen einwirken."

Zu diesem Zwecke setzte er Aethyljodid und Quecksilberamidochlorid $Hg\ NH_2\ Cl$ in geschlossenen Glasröhren längere Zeit einer Temperatur von 100° aus.

Die Untersuchung der entstandenen Zersetzungsproducte bestätigte seine Erwartungen vollkommen, denn er vermochte aus denselben alle vier, bei diesem Processe neben einander gebildeten Aethylbasen getrennt nachzuweisen. Hierbei stiess er aber zugleich auf eine eigenthümliche Quecksilberverbindung in Form von musivgoldgelben Würfeln, welche nach eingehender Untersuchung als ein complicirt zusammen gesetzter Körper erkannt wurde, bestehend aus Quecksilberjodid, Teträthylammoniumjodid und Quecksilber-substituirtem Teträthylammoniumjodid. Letzteres konnte zwar als solches nicht isolirt werden, auch gelang es nicht, aus den gelben Krystallen eine andere, zur Analyse geeignete Verbindung dieser Quecksilber-haltigen Base darzustellen; trotzdem bestimmte aber das Verhalten jener gelben Kry-

stalle und ihrer Zersetzungsprodukte Sonnenschein, an der Existenz eines Quecksilber-substituirten Teträthylammoniumjodides darin festzuhalten. Diesem gab er den Namen Mercuroteträthylammoniumjodid und die Formel C_{16} H_{19} NHg J, nach welcher es als Teträthylammoniumjodid aufgefasst wurde, „worin 1 Aequivalent Wasserstoff durch 1 Aequivalent Quecksilber vertreten ist.“ Bei der ermittelten Zusammensetzung C_{32} H_{39} N_2 Hg_8 J_9 resultirte damit für die gelben Krystalle die Constitutionsformel (alten Styles):

$$\left.\begin{matrix} C_{16}\ H_{20}\ NJ \\ C_{16}\ H_{19}\ Hg\ NJ \end{matrix}\right\} + 7\ Hg\ J.$$

Allein mit der Formel für das Mercuroteträthylammoniumjodid hat sich heute auch die Ansicht über seine Constitution geändert; die Formel C_{16} H_{38} N_2 Hg J_2, wie sie ihm jetzt zukommt, räumt dem Quecksilberatome die Stelle von je einem Atome Wasserstoff in 2 Molekülen Teträthylammoniumjodid ein, und lässt damit diese letzteren zu einem Molekül Mercuroteträthylammoniumjodid zusammentreten. Ihr entspricht also die aufgelöste Formel:

$$\left.\begin{matrix} (C_2\ H_5)_3 \\ C_2\ H_4 \\ C_2\ H_4 \\ (C_2\ H_5)_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Hg \\ \end{matrix} \left\{\begin{matrix} N\ J \\ N\ J \end{matrix}\right.$$

und der Ausdruck für die Constitution der ursprünglichen musivgoldgelben Krystalle ist dem zu Folge:

$$\left.\begin{matrix} (C_2\ H_5)_4\ NJ \\ (C_2\ H_5)_3 \\ C_2\ H_4 \\ C_2\ H_4 \\ (C_2\ H_5)_3 \\ (C_2\ H_5)_4\ NJ \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \\ \\ Hg \\ \\ \\ \end{matrix} \left\{\begin{matrix} \\ NJ \\ \\ NJ \\ \\ \end{matrix}\right\} 7\ Hg\ J_2$$

Das derartig characterisirte Mercuroteträthylammoniumjodid glaubte Sonnenschein dem von Frankland und Duennhaupt beschriebenen Quecksilber-Methyl und -Aethyl sowie auch den basischen Quecksilberverbindungen von

Millon und Weltzin z. B. dem Mercuramin als verwandt zur Seite stellen zu können; und wenn diese Annahme, ungeachtet der Bedenken, welche ihr im Hinblick auf die für diese 3 Kategorien von Quecksilberverbindungen heute gebräuchlichen Formeln:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!Hg; \quad \begin{matrix} OH-Hg \\ NH_2-Hg \end{matrix}\!\!>\!O; \quad \begin{matrix} NJ\,(C_2H_5)_3\,C_2H_4 \\ NJ\,(C_2H_5)_3\,C_2H_4 \end{matrix}\!\!>\!Hg.$$

entgegenstehen mögen, als zutreffend anerkannt wird, dann muss es um so mehr auffallen, dass das Mercuroteträthylammonium der Analogie gerade dort entbehrt, wo sie zunächst erwartet werden durfte, nämlich in den homologen Kohlenwasserstoffreihen. Es sind bis jetzt aber die Versuche, auf dem zuerst von Sonnenschein eingeschlagenen Wege dem Mercurotetralkylammonium einer anderen Reihe zu begegnen, gescheitert, und ein Grund für das exceptionelle Verhalten des Aethyljodid's gegen Quecksilberamidochlorid ist nicht ersichtlich.

Dieser Umstand einerseits und andererseits die abweichenden Ergebnisse der erwähnten Arbeiten unter einander veranlassten mich, durch weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Quecksilberamidochlorid auf jodirte Kohlenwasserstoffe Aufschluss über Existenz und Natur der, jenem Mercuroteträthylammonium analogen Quecksilber-haltigen Basen zu erlangen. Einer eingehenden Besprechung der dabei erzielten Resultate mag eine kurze Recapitulation der einschlägigen, theils schwer zugänglichen Literatur vorangehen.

In der Eingangs erwähnten Absicht, Aethylamine darzustellen, setzte Sonnenschein (l. c.) im zugeschmolzenen Rohre 1 Theil weissen, unschmelzbaren Präcipitat und $1^1/_2$ Theile Aethyljodid, mit Wasser vermischt, mehrere Tage hindurch der Wasserbadtemperatur aus, bis die Zersetzung vollendet, d. h. eine weitere Veränderung des Röhreninhaltes nicht mehr wahrzunehmen war. Beim Oeffnen der Röhre fand keine Gasentwickelung statt, und die entstandenen Zersetzungsproducte waren folgende:

1. Eine specifisch leichtere Lösung.

Sie enthielt Quecksilberchlorid, Ammoniumchlorid und Aethylammonium - Quecksilberchlorid: $(C_2\ H_5)\ NH_3\ Cl$, $Hg\ Cl_2$.

2. Eine specifisch schwerere, oelartige, braune Flüssigkeit.

Ausser überschüssigem Aethyljodid waren darin die Jodide der verschiedenen äthylirten Basen, an Quecksilberjodid gebunden, enthalten.

Nachdem das Aethyljodid abdestillirt worden war, wurden die Doppelsalze des Mono-, Di- und Triäthylammoniums vom Teträthylammonium-Quecksilberjodid durch Auflösen in Aether und Verdunstenlassen des Lösungsmittels getrennt; während erstere aus krystallisirten, verblieb letzteres in der Mutterlauge.

Eine Trennung der 3 ersten Aethylbasen bewerkstelligte Sonnenschein durch Destillation der Quecksilberdoppelsalze mit Kalilauge, Neutralisiren des Destillates mit Salzsäure und Ueberführen der Chloride in die Platinsalze, deren Löslichkeit eine verschiedene war.

Besonderes Interesse beansprucht nun der schon mehrfach genannte, letzte Theil der Zersetzungsproducte:

3. Musivgoldgelbe Krystalle,

deren Eigenschaften und Verhalten, weil im Folgenden des Oefteren darauf Bezug genommen werden muss, hier ausführlicher wiedergegeben werden.

Sie stellten mikroskopische Würfel mit Octaëder- und Granatoëderflächen vor, die ohne Einwirkung auf polarisirtes Licht durch Sonnenlicht unter Quecksilberabscheidung geschwärzt wurden;

Wasser, Alkohol und Aether lösten sie nicht.

Bei 150° schmolzen sie, worauf ein Theil sublimirte; stärker erhitzt, zersetzten sie sich unter Abscheidung von Kohle und Ausstossen alkalisch reagirender Gase, während gelbes Quecksilberjodid und glänzende Schüppchen einer andern Quecksilberverbindung sich an kälteren Stellen absetzten.

Mit Kalilauge übergossen, färbten sich die Krystalle dunkeler. Beim Erwärmen löste sich darin ein Theil derselben ohne Gasentwickelung und hinterliess einen harzigen Körper. Durch fortgesetztes Kochen löste sich auch dieser in Kalilauge, aber unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Die Kalilösung setzte beim Erkalten perlmutterglänzende Blättchen ab, welche durch Reiben oder Erwärmen für sich oder mit Alkohol eine rothe Farbe annahmen.

Ammonik verhielt sich ähnlich wie Kalilauge.

Mit Jodkalium löste sich der grösste Theil der Verbindung beim Erwärmen in Wasser unter Quecksilberabscheidung; aus der erkalteten Lösung schieden sich gelbe Krystalle aus.

Das Verhalten von Teträthylammoniumjodid gegen die Krystalle war demjenigen des Kaliumjodid's analog.

Salpetersäure schied aus den Krystallen rothes Quecksilberjodid ab.

Heisse Chlorwasserstoffsäure löste sie; beim Erkalten fiel ein gelbgrünes, seidenglänzendes Salz heraus, und nach dem Eindampfen der überstehenden, salzsauren Lösung für sich hinterblieb eine klebrige, dunkele Masse.

Chlor und Brom trieben bei erhöhter Temperatur alles Jod aus. Die Masse erstarrte dann zu naphtalinähnlichen, fettglänzenden Krystallen.

Nach dem ganzen Verhalten der gelben Krystalle hatte es den Anschein, als ob sie eine Verbindung von Quecksilberjodid mit einem nichtflüchtigen, Stickstoff-haltigen Körper wären, und darum wurde versucht, diese beiden von einander zu trennen.

Die Ausfällung des Quecksilberjodides gelang am besten durch frisch gefälltes Silberoxyd. Dabei entwickelten sich keinerlei flüchtige Producte. Eine geringe Menge gelösten Silberoxydes wurde durch Schwefelwasserstoff aus der filtrirten Lösung entfernt und diese darauf ein-

gedampft. Der Abdampfrückstand war Teträthylammoniumhydroxyd, in der That, wie vermuthet, eine nichtflüchtige Base.

Sprach nun auch das Auftreten des Tetraethylammoniumhydroxydes für eine Verbindung von Tetraethylammoniumjodid mit Quecksilberjodid, so liess sich doch eine solche einfache Zusammensetzung mit dem Verhalten der gelben Krystalle gegen Kaliumjodid und auch mit ihrer Beständigkeit nicht vereinbaren, welche keinem der von Hofmann untersuchten Tetraethylammonium-Quecksilberjodide eigen war.

Zur Feststellung des Characters der neuen Verbindung wurde daher zur Elementaranalyse geschritten. Das Mittel aus allen Analysen ergab die empirische Formel: C_{16} H_{39} N_2 Hg_4 J_9, welche sich aber ohne Weiteres nicht in eine rationelle umwandeln liess. Wenn indess statt der 39 Äntone Wasserstoff 40 angenommen wurden — und diese Aenderung war desshalb immerhin statthaft, weil ja Wasserstoffbestimmungen, zumal unter den obwaltenden Umständen, nicht auf eine solche Genauigkeit Anspruch erheben können, dass eine Differenz, entsprechend einem von 39 Atomen Wasserstoff ansgeschlossen wäre — dann liess die nunmehr abgeleitete Formel:
C_{16} H_{40} N_2 Hg_4 J_9 = 2 $(C_2 H_5)_4$ NJ + 3Ωg J_2 + $^1/_2$$Hg_2$ J_2
oder richtiger des halben Moleküles Quecksilberjodür wegen verdoppelt: 4 $(C_2 H_5)_4$ NJ + 6 Hg J_2 + Hg_2 J_2, erkennen, dass die Krystalle aus Tetraethylammoniumjodid, verbunden mit Quecksilberjodid und -jodür beständen.

Diese Formel würde wohl dem Verhalten der Verbindung gegen Jodkalium, von welchem sie unter Abscheidung von genau einem ihrer 8 Atome Quecksilber aufgenommen wurde, gerecht geworden sein; allein auch sie musste beanstandet werden, weil die mit Schwefelwasserstoff bestmöglichst zersetzte Verbindung sich vollständig beim Kochen in Schwefelkalium löste,

was bei Gegenwart einer Mercuroverbindung unmöglich gewesen wäre. Ausserdem wollte es auch nicht gelingen, aus Tetraethylammoniumjodid und -jodür nach obigem Verhältnisse ähnliche, beständige Krystalle herzustellen; das Quecksilberjodür zerfiel bei dieser Gelegenheit stets in Metall und Jodid.

Offenbar war hiernach in der Originalsubstanz das Quecksilber zum Theil als Jodid, zum kleineren Theile aber in einer anderen, ungewöhnlichen Form enthalten.

Zur Aufklärung hierüber wurde abermals ein Theil der gelben Krystalle mit feuchtem Silberoxyd zersetzt und das alkalische Filtrat ohne jeden Zusatz eingedampft. Es zeigte sich dann bald auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine metallisch glänzende Haut, die sich bei zunehmender Concentration der Lösung zu krystallinisch erscheinenden Schüppchen aufrollte. Bei der bereits früher vorgenommenen Zersetzung mit Silberoxyd und der nachfolgenden Behandlung mit Schwefelwasserstoff waren sie für Silbersulfid gehalten und als solches abfiltrirt worden. Diese Schüppchen entwickelten beim Erhitzen brenzliche Producte und schieden Kohle und metallisches Quecksilber, den achten Theil des ganzen Quecksilbergehaltes der zersetzten gelben Krystalle ab. Wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit konnten sie indessen nicht in einem für die Analyse erforderlichen Zustande der Reinheit erhalten werden. — Ein anderer Theil der gelben Krystalle wurde ebenfalls durch Silberoxyd zersetzt; darauf wurde jedoch nach dem Filtriren die stark alkalische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, das ausgefällte Chlorsilber abfiltirt und das Filtrat hiervon eingedampft. Es blieben dann, umgeben von zerfliesslichem Teträthylammoniumchlorid, farblose Krystalle von der Formel $2(C_2 H_5)_4 N Cl, Hg Cl_2$ zurück, deren Quecksilbergehalt wiederum den achten Theil vom Quecksilber der Originalsubstanz ausmachte. Die Anfangs noch gelösten Schüppchen waren also durch Salzsäure zersetzt worden, das

in ihnen durch Silberoxyd nicht fällbare Quecksilber war als Quecksilberchlorid ausgetreten und hatte sich mit gleichzeitig entstandenem Teträthylammoniumchlorid zum Doppelsalze vereinigt.

Nach dieser Umsetzung glaubte Sonnenschein in den genannten Schüppchen ein Teträthylammoniumhydroxyd zu erkennen, dessen Wasserstoff zum Theil durch Quecksilber vertreten war; und dieser Ansicht entsprach auch die empirische Formel der gelben Krystalle; denn wurden von $C_{32}\ H_{78}\ N_4\ Hg_8\ J_{18}\ ^7/_8$ des Quecksilbers als Quecksilberjodid, wie sie ermittelt worden, in Abzug gebracht, dann hinterblieben Jod, Kohlenstoff und Stickstoff in einem Atomenverhältnisse, wie es 4 Molekülen Tetraäthylammoniumjodid entspricht; nur der Wasserstoff wies 2 Atome weniger auf, als 4 Moleküle $(C_2\ H_5)_4\ NJ$ verlangen, und für diese beiden bot das übriggebliebene letzte Quecksilberatom der Formel einen Ersatz. Von diesem Gesichtspunkte aus vertheilten sich dann die Atome der empirischen Formel in folgende Gruppen:

$2(C_2\ H_5)_4NJ\ (C_2H_5)_3\ C_2\ H_4\ Hg\ C_2\ H_4\ (C_2\ H_5)_3\ N_2\ J_2; 7\ Hg\ J_2$

Und in der That fanden durch diese Constitutionsformel d. h. durch die Annahme eines Quecksilber-substituirten Teträthylammoniumjodides sowohl das Verhalten der gelben Krystalle im Allgemeinen, als auch ihre chemische Beständigkeit und die Entstehung und Umsetzung der aufgerollten Quecksilber-haltigen Schüppchen im Besonderen eine ungezwungene Erklärung.

Die Zersetzung der gelben Krystalle durch Silberoxyd verlief dann im Sinne der Gleichung:

$C_{32}\ H_{78}\ Hg\ N_4\ J_4,\ 7\ Hg\ J_2 + 18\ Ag\ OH = 18\ Ag\ J + 7\ Hg\ O + 2\ (C_2\ H_5)_4\ N.\ O\ H + C_{16}\ H_{38}\ Hg\ N_2\ (O\ H)_2.$

und die letztere Verbindung, das Mercuroteträthylammoniumhydroxyd ging, noch in Lösung mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt beim Eindampfen in Teträthylammonium-Quecksilberchlorid über.

$$\left.\begin{matrix}(C_2\ H_5)_6\\(C_2\ H_4)_2 Hg\end{matrix}\right\} N_2\ (OH)_2 + 4\ H\ Cl = [2\ (C_2\ H_5)_4\ N.\ Cl + Hg\ Cl_2] + 2\ H_2\ O.$$

Für die Entstehung der verschiedenen Producte aus Aethyljodid und Quecksilberamidochlorid im geschlossenen Rohre endlich gab Sonnenschein folgendes Schema:

$$12\ Hg\ NH_2\ Cl + 28\ C_2\ H_5\ J$$

$$= \left[\begin{array}{l} 2\ (C_2\ H_5)_4\ NJ \\ 2\ (C_2\ H_5)_6\ N_2\ J_2 \\ 2\ (C_2\ H_4)\ Hg \end{array}\right] \left| 7\ Hg\ J_2 \right| \left[\begin{array}{l} + 2\,(C_2\ H_5)_3\ NHJ,\ Hg\,J_2 \\ + 2\,(C_2\ H_5)_2\ NH_2\ J,\ Hg\,J_2 \\ + 2\,(C_2\ H_5)NH_2\ Cl,\ Hg\,Cl_2 \\ + NH_4\ Cl + 6H\ Cl. \end{array}\right]$$

Dasselbe zieht aber das Auftreten des Teträthylammonium-Quecksilberjodides ausserhalb der gelben, das Mercuroteträthylammonium enthaltenden Krystalle nicht in Betracht; auch ist darin die Vertheilung des Quecksilberjodides resp. -chlorides auf die Jod- und Chlorhydrate der Aethylamine eine willkürliche. Es veranschaulicht daher nicht den complicirten Prozess in vollem Umfange, giebt aber immerhin ein Bild von der Entstehung jener Mercuroteträthylammonium-haltigen Krystalle.

Der Arbeit von Sonnenschein folgten zunächst Untersuchungen von Reichenheim („De Methyli jodati in praecipitatum album vi et efficacia." Jnaug.-Dissert. Berlin 1863) über die Einwirkung von Methyljodid auf Quecksilberamidochlorid.

Die Ergebnisse derselben waren kurz folgende:

Nach achttägigem Erwärmen im Wasserbade bot der Röhreninhalt, eine Charge von 2 Unzen Quecksilberamidochlorid, mit Wasser angerührt, und 6 Unzen Methyljodid folgenden Anblick: Am Boden gelbe Krystalle, eingehüllt von einer braunen öligen Flüssigkeit; darüber eine specifisch leichtere gelbliche Lösung. Die mehr gelbgrünen Krystalle waren durchsichtige Nadeln und zeigten im polarisirten Lichte Farbenerscheinungen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 120°, höher erhitzt, sublimirten sie zuerst, später trat Zersetzung ein. In kaltem Wasser waren sie unlöslich, in warmem Alkohol und Aether, desgleichen in wässerigem Jodkalium und Tetramethylammoniumjodid lösten sie sich und krystallisirten in der

Kälte unverändert wieder aus. Durch Schwefelwasserstoff liess sich ihr Quecksilber nicht vollständig ausfällen. In heissem Wasser erlitten sie eine theilweise Zersetzung: ein citronengelber Niederschlag fiel alsbald aus, beim Erkalten setzte sich auch der unzersetzt gebliebene Theil der Krystalle wieder ab und in der Mutterlauge gelöst blieb Tetramethylammoniumjodid.

Der citronengelbe Niederschlag war ein aus Alkohol gut krystallisirendes Salz von der Formel:

$$2\ (CH_3)_4\ NJ,\ 3\ Hg\ J_2$$

und aus den ursprünglichen grüngelben Krystallen durch Austritt von einem Molekül Tetramethylammoniumjodid entstanden:

$$3[(CH_3)_4\ NJ,\ Hg\ J_2] = [2\ (CH_3)_4\ NJ,\ 3\ Hg\ J_2] + (CH_3)_4\ NJ$$

Bei längerem Kochen mit Wasser zerfiel auch dieses citronengelbe Salz; unter Abscheidung von Quecksilberjodid wurde es wiederum in die erste Quecksilber-ärmere Verbindung $(NH_3)_4\ NJ,\ Hg\ J_2$ zurückverwandelt. Dasselbe geschah durch Auflösen in Jodkalium- oder Tetramethylammoniumjodidlösung, wobei natürlich das abgetrennte Quecksilberjodid in Lösung verblieb.

Chlor und Brom trieben aus dem gelbgrünen Quecksilbersalze alles Jod aus und es entstanden die Verbindungen $(CH_3)_4\ NCl,\ Hg\ Cl_2$ und $(CH_3)_4\ N\ Br,\ Hg\ Br_2$, weisse, wasserlösliche Prismen, welche wie die Jodverbindung, aus der sie hervorgegangen, optisch activ waren.

Die braune, schwere Flüssigkeit, welche die soeben betrachteten grüngelben Krystalle in der Röhre umgab, enthielt Spuren der letzteren gelöst, überschüssiges Methyljodid und die Jodide der drei ersten Methylbasen in Verbindung mit Quecksilberjodid.

Eine Trennung der einzelnen Doppelsalze unterblieb auch hier, und es wurden nur die mit Kalilauge ausgetriebenen, flüchtigen Methylamine in Salzsäure aufgefangen, und ihre verschieden löslichen Platinsalze analysirt. Der letzte Theil des Röhreninhaltes, eine gelbliche, wässe-

rige Lösung, wurde der Destillation unterworfen. Während neben kleinen Mengen von Methyljodid hauptsächlich Chlor- und Jodwasserstoff in der Vorlage gefunden wurden, blieben im Rückstande, untermischt mit braunem Oele und Quecksilberjodid, lange, gelbe, glänzende Krystallnadeln zurück, welche auf polarisirtes Licht ohne Einfluss waren und nach kurzer Zeit in eine rothe Modifikation übergingen, denn ihre Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} N\ H_4\ J \\ N\ H_3\quad (C\ H_3)\ J \end{matrix}\right) 2\ Hg\ J_2 + 1^1/_2\ H_2\ O$$

änderten sie dabei nicht. Durch Benetzen mit Wasser trat ebenfalls Rothwerden ein, aber unter partieller Zersetzung und Ausscheidung von rothem Quecksilberjodid. Späteren Bestimmungen zu Folge stellte sich indessen heraus, dass die dem wässerigen Antheile verschiedener Röhren entstammenden Krystalle trotz ihrem gleichartigen Aussehen nicht dieselbe Zusammensetzung hatten; es variirte in ihnen das Verhältniss zwischen Ammoniumjodid und Methylammoniumjodid. Sie durften deshalb wohl nicht als eine Verbindung von obiger constanter Formel, sondern als eine isomorphe Mischung der beiden Doppelsalze. $N\ H_4\ J,\ Hg\ J_2 + 1^1/_2\ H_2\ O$ und $N\ H_3\ (C\ H_3)J,\ Hg\ J_2$ angesprochen werden.

Nach Feststellung aller dieser Umsetzungsproducte war folgende Gleichung der bündigste Ausdruck für die Reaction zwischen Methyljodid und Quecksilberamidochlorid:

$$\begin{aligned} &14\ Hg\ NH_2\ Cl + 43\ C\ H_3\ J + 1^1/_2\ H_2\ O \\ &= 8\ (C\ H_3)_4\ NJ,\ Hg\ J_2 \\ &+ \left.\begin{matrix} (C\ H_3)_4\ N\ J \\ (C\ H_3)_3\ N\ H\ J \\ (C\ H_3)_2\ N\ H_2\ J \\ (C\ H_3)\ N\ H_3\ J \end{matrix}\right\} + 4\ Hg\ J_2 \\ &+ H_4\ N\ J,\ Hg\ J_2 + 1^1/_2\ H_2\ O \\ &+ (C\ H_3)\ N\ H_3\ J,\ Hg\ J_2. \\ &+ 14\ H\ Cl + H\ J. \end{aligned}$$

Ein dem Sonnenschein'schen Mercurotetraethylammonium analoges Quecksilber-subtituirtes Tetrametylam-

monium war also hierbei nicht entstanden, und Reichenheim behauptete auch den Grund dafür gefunden zu haben: Jhm war nämlich eine Mittheilung Buege's zugegangen, wonach dieser bei gleicher Behandlung von Quecksilberamidochlorid mit Amyljodid ausser den vier amylirten Stickstoffbasen eine nichtflüchtige Amylbase mit zwei Atomen Queckksilber an Stelle von vier Atomen Wasserstoff beobachtet haben wollte; und hieraus, aus Sonnenschein's und den eigenen Untersuchungen folgerte nun Reichenheim, dass die Zahl der durch Quecksilber ersetzbaren Wasserstoffatome in einer Ammoniumbase vom Kohlenstoffgehalte ihres Alkoholradikales abhängig sei, der Art. dass bei einem Kohlenwasserstoffreste $C_n H_{2n} + {}_1$ $^{n=1}$ Atome vom Gesammt-Wasserstoffe der Base durch Quecksilber substituirt werden könnten; im Tetraethylammonium demnach 2—1=1 Atom, im Tetramylammonium 5—1=4 Atome und im Tetramethylammonium schliesslich 1—1, dass also mit anderen Worten Wasserstoff in diesem überhaupt nicht durch Quecksilber ersetzbar sei. Weiter bemerkte er dann, dass bezüglich dieses Quecksilbereintrittes in Ammoniumbasen eine ähnliche Gesetzmässigkeit obwalte, wie beim Steigen der Siedepunkte homologer Alkohole und Säuren, denn wie bei diesen eine Differenz von $C H_2$ eine Erhöhung des Siedepunktes um 19 resp. 22° bedinge, ermögliche in Tetralkylammoniumbasen ein Mehrgehalt von $4(C H_2)$ die Substitution eines weiteren Atomes Wasserstoff durch Quecksilber.

Ein Hauptargument für diese, den Ergebnissen seiner Arbeit so glücklich angepassten Hypothese erblicke Reichenheim in dem von Buege angeblich nachgewiesenen zweifach-Quecksilbersubstituirten Tetramylammoniumjodid. Nun scheint aber Buege über dieses leider Nichts veröffentlicht zu haben; er hat zwar dasselbe in einem Schreiben an den Professor Schultze in Rostock vom

Jahre 1864 ebenfalls erwähnt, gleichzeitig auch ein Präparat, vermuthlich eine Quecksilberjodidverbindung jener Amylbase darstellend, dorthin eingesandt*), allein analytische Belege dafür waren nirgends aufzufinden, auch nicht in Sonnenschein's hinterlassener Bibliothek. Selbst im Sonnenschein'schen Laboratorium, in welchem Buege zu gleicher Zeit mit Reichenheim seine Versuche mit weissem Präcipitate und Amyljodid angestellt haben sollte, waren dieselben so vollständig in Vergessenheit gerathen, dass schon etwa 8 Jahre nachher Polenske dieselben ebendaselbst von Neuem unternahm, offenbar ohne die geringste Kenntniss der Arbeiten Buege's, deren er mit keinem Worte gedenkt.

Und Polenske („Ueber die Synthese des Coniin", Bericht aus dem Laboratorium des Prof. Sonnenschein**) konnte keine dem Mercurotetraethylammonium entsprechende Base in der Amylreihe erhalten. Es traten wohl dem Ansehen nach, jenem ähnliche gelbe Krystalle auf, doch zeigten dieselben unter sich und als Product aus verschiedenen Röhren durchaus verschiedene Zusammensetzung, und liessen sich in keine Formel kleiden. Daraus schloss Polenske, dass die Reaction in dieser Reihe, wie es analoge Versuche in der Butylreihe ebenfalls zeigten, einen von demjenigen in der Aethylreihe abweichenden Verlauf genommen haben müsste. Es liegt aber auf der Hand, dass Polenske in den gelben Krystallen keine homogene Verbindung, sondern ein Gemisch verschiedener Quecksilbersalze vor sich hatte, die er zu trennen nicht versucht hat. Unter ihnen mochte immerhin ein Dimercurotetramylammoniumjodid zugegen gewesen sein.

Wenn das negative Resultat dieser oberflächlichen Unter-

---

*) Gefl. Mittheilung des Herrn Professor Jacobsen.

**) Dieser Abhandlung fehlt merkwürdiger Weise jegliche Zeitangabe; aus einem Citate in derselben ist nur zu ersehen, dass sie nach 1870 gedruckt sein muss.

suchungen auch nicht im Stande ist, Buege's Angaben zu dementiren, so ist dessen Quecksilber-substituirte Amylbase doch nicht genügend verbürgt, um bei der Frage nach der Existenz und Zusammensetzung der Mercurotetralkylammoniumverbindungen in Betracht kommen zu können. Nichts destoweniger bildete sie eine Hauptstütze der Hypothese von Reichenheim, die sich denn auch nach späteren Beobachtungen über die Reaction zwischen Quecksilberamidochlorid und Jsobutyljodid sehr bald als unhaltbar erweist.

Polenske fand dabei nämlich Folgendes:

Jn geschlossenen Glasröhren, welche mit einem Theile weissen Präcipitates, Wasser und $1, 1^1/_2$ und 2 Theilen Jsobutyljodid beschickt worden waren, liess der Jnhalt nach 10tägigem Erwärmen im Wasserbade und damit vollendeter Umsetzung 4 verschiedene Antheile unterscheiden:

I. Eine obenaufschwimmende, gelbliche, ätherische Schicht;

II. Eine darunter befindliche, wässerige, klare, weingelbe Flüssigkeit;

III. Ein specifisch schwereres, gelbliches, harziges Fluidum, welches

IV. Musivgoldgelbe Krystalle umgab.

I bestand fast ausschliesslich aus Jsobutyljodid.

II enthielt neben Spuren desselben, erhebliche Mengen Salmiak, etwas Jodammonium, reichlich Chlorwasserstoff und das Doppelsalz Jsobutylammonium-Quecksilberjodid $2\ (C_4\ H_9)\ H_3\ NJ,\ Hg\ J_2$.

Das mit III bezeichnete, harzige Fluidum bestand aus 2 in absolutem Alkohol verschieden löslichen Antheilen. Der in kaltem absolutem Alkohol leicht lösliche hinterliess beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels eine bräunliche, kleberige Masse, die in Alkohol von 85% sich noch völlig löste. Bei -5 bis -10^0 setzten sich aus dieser weingeistigen Lösung farblose, biegsame Kry-

stalle von Diisobutylammonium-Quecksilberjodid

$$2\ (C_4\ H_9)_2\ N\ H_2\ J,\ Hg\ J_2$$

ab, und aus der Mutterlauge blieb nach dem Eindampfen eine braunrothe, syrupartige Flüssigkeit zurück, welche, mit Kalilauge versetzt, einen ausgesprochenen Schierlingsgeruch wahrnehmen liess. Nachdem auch aus anderen Merkmalen die Gegenwart einer flüchtigen Base darin erkannt worden war, wurde dieselbe nach dem Stas'schen Verfahren in Freiheit gesetzt. Aus dem Aetherauszuge wurde mittelst Salzsäure das Chlorhydrat und aus diesem das Platinsalz dargestellt. Dieses hatte denselben Platingehalt wie der Paraconiinplatinsalmiak; die Base selbst stand an Giftigkeit dem Coniin nicht nach und zeigte sich überhaupt in ihren Eigenschaften, mit Ausnahme von zweien, diesem sehr ähnlich. Sie lieferte nämlich mit Salzsäure nicht jene characteristischen, seidenglänzenden Krystalle des Coniinhydrochlorates, und es trat auch bei ihr durch Behandlung mit trockenem Chlorwasserstoffgase nicht Blaufärbung ein. Wegen dieser Abweichung gab Polenske der neuen Base den Name Jsoconiin und die Formel:

$$\left.\begin{matrix} CH-CH_2-CH_2-CH_2 \\ CH-CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix}\right\} N\ H$$

Wie er unter der Annahme, dass sich das neue Alkaloïd aus dem Diisobutylamin durch Abspaltung von je einem Wasserstoffatome der 4 Methylgruppen gebildet habe, zu dieser Formel gelangte, ist freilich nicht einzusehen. Sehr wahrscheinlich ist das „Jsoconiin" identisch mit dem später aus Jsobutylaldehyd und Ammoniak dargestellten, isomeren Paraconiin. Ob dasselbe, wie die Jsobutylamine in der Form eines Quecksilberdoppeljodides ursprünglich aufgetreten war, ist nicht festgestellt worden.

Der zweite in kaltem Alkohol nicht lösliche Theil des Röhrenproductes III war eine braune, harzige Masse, welche selbst von siedendem Alkohole nur schwer gelöst wurde. Durch Digeriren mit 90-grädigem Spiritus

bei mässiger Temperatur wurde ein Theil des Harzes aufgelöst und setzte beim Eindampfen der Lösung weisse, krystallinische Massen ab. Nach der Analyse waren sie ein Quecksilberdoppelsalz von der Formel:

$$2\ (C_4\ H_9)_3\ N\ H\ J,\ Hg\ J_2;$$

doch liess sich daraus das Triisobutylamin*) nach dem Stas'schen Verfahren nicht isoliren; im Aetherauszuge konnte immer nur die Tetrabase und Ammoniak nachgewiesen worden.

Polenske erklärt das Auftreten dieser beiden durch eine Spaltung des jodwasserstoffsauren Triisobutylamin:

$$4\ (C_4\ H_9)_3\ N\ H\ J = 3\ (C_4\ H_9)_4\ N\ J + N\ H_4\ J.$$**)

Im Rückstande von III, welcher nach allen diesen Manipulationen mit Alkohol und Weingeist übriggeblieben war, wurde Tetraisobutylammoniumjodid nachgewiesen. Wurde dieser ungelöste Theil nämlich mit Alkohol und Silberoxyd angerieben und darauf filtrirt, so enthielt das stark alkalische Filtrat Tetraisobutylammoniumhydroxyd. Auch diese Ammoniumbase war in der Form eines Quecksilberdoppeljodides in Theil III enthalten gewesen. Von der Aufstellung einer Formel für dasselbe musste aber abgesehen werden, weil die für die Analyse nothwendige Reinheit desselben nicht zu erzielen war.

Nun blieb schliesslich noch die Constitution der unter IV verzeichneten, musivgoldgelben Würfel zu ermitteln.

Bereits unter den Umsetzungsproducten von Amyljodid mit Quecksilberamidochlorid waren von Polenske

*) Polenske spricht stets von Butylaminen statt von Isobutylbasen. Es liegt aber kein Grund vor, hier eine molekulare Umlagerung anzunehmen, und Polenske greift ja auch bei der Herleitung der Formel des Isoconiin aus „Dibutylamin" ausdrücklich auf das Isobutyljodid zurück.

**) Im Gegensatze zu Hofmann's Beobachtung, dass, umgekehrt, die Darstellung des Tetrabutylammoniumbromides aus Gährungsbutylbromid und alkoholischem Ammoniak an dem Zerfalle der Tetrabase in Triisobutylammoniumbromid und Butylen scheiterte. (Ber. d. d ch. Ges. III. 756.)

ganz ähnliche Krystalle beobachtet worden, deren Anaysel jedoch, wie schon erwähnt, zu keiner Formel geführt hatte. Hier in der Butylreihe stellte sich nun wider Erwarten heraus, dass diese Krystalle im Zustande der Reinheit, d. h. frei von den unter III zusammengefassten, hartnäckig anhaftenden Doppelsalzen anorganischer Natur, und zwar nichts Anderes waren, als Quecksilberjodür in einer bis dahin unbekannt gewesenen, krystallinischen Modifikation.

Eine Verbindung, in welcher das Quecksilber-substituirte Tetraisobutylammoniumjodid C_{36} H_{66} Hg_3 N_2 J_2 enthalten war, wie es für diese Reihe gemäss der Annahme von Reichenheim erwartet werden musste, hat Polenske also nicht beobachtet; und dass dies nicht geschehen, zeigt eben die Hinfälligkeit jener Hypothese.—

Wenn Sonnenschein nun bei seinen Versuchen über die Bildung von Aethylaminen aus Aethyljodid und unschmelzbarem, weissem Präcipitate ein complicirt zusammengesetztes Umsetzungsproduct angetroffen hat, und sich veranlasst sah, darin die Gegenwart eines Mercurotetraetylammoniumjodides anzunehmen, so war dessen Existenz, weil es eben nicht isolirt werden konnte, nicht so zweifellos nachgewiesen, dass die Versuchsresultate von Reichenheim und Polenske, welche in der Methan- und Butanreihe vergeblich auf ein analoges Mercurotetralkylammoniumjodid fahndeten, sie nicht in Frage zu stellen vermochten. Bei der also immerhin problematischen Natur des Mercurotetraethylammonium's, des ersten und bislang einzigen Repräsentanten der Quecksilbersubstituirten Tetrabasen war es daher von Interesse, über Sein oder Nichtsein dieser Klasse von Verbindungen Gewissheit zu erlangen.

In dieser Absicht unternahm ich weitere Versuche zur Darstellung von solchen und versprach mir vor Allem Erfolg von der Einwirkung des Quecksilberamidochlorides auf Allyljodid. Denn dieses, durch die Fähigkeit, Quecksilber leicht in's Mo-

lekül aufzunehmen und durch seine Eigenschaft, mit Ammoniak fast ausschliesslich das Jodid der quaternären Base schon bei gewöhnlicher Temperatur und in offenen Gefässen zu bilden (Cahours et Hofmann. Annales d. ch. et de ph, L 451), vor den Alkyljodiden ausgezeichnet, schien zur Gewinnung eines Quecksilberhaltigen Tetrallylammoniumjodides ganz besonders geeignet.

Ich beschickte weite Glasröhren mit einem Theile frisch gefällten, weissen, unschmelzbaren Präcipitates und $1^1/_2$, 2 und mehr Theilen Allyljodid, füllte bis zur halben Höhe der Röhren mit Wasser auf und setzte dieselben, zugeschmolzen, acht Tage hindurch unter häufigem Umschütteln der Wasserbadtemperatur aus. Schon in kurzer Zeit war die schmutzig rothe Mischfarbe von Präcipitat und Allyljodid durch Gelb in Braun übergegangen, und nach einigen Stunden stand in den Allyljodid-reicheren Röhren über einer schwarzen Harzmasse am Boden ein dunkelbraunes Oel, über diesem wiederum eine specifisch leichtere, rothbraune, klare, wässerige Flüssigkeit, welche bei der Abkühlung auf Zimmertemperatur sich trübte und, während sie eine hellere Farbe annahm, rothes Quecksilberjodid abschied. Wenn die abgekühlten Röhren geneigt wurden, so dass die flüssigen Antheile von dem, wie Pech am Boden haftenden Harzkuchen abflossen, zeigte sich mitunter auf seiner Oberfläche hier und da ein gelber Krystall.

Nicht ganz so war das Aussehen der mit weniger Allyljodid beschickten Röhren. An Stelle des schwarzen Harzes lagerte hier am Boden eine braune, plastische Substanz, vollständig durchsetzt von gelben Krystallen und an der belichtet gewesenen Seite um eine Nüance dunkler gefärbt. Auf ihr ruhten lange Säulen von rothem Quecksilberjodid, welche aus der überstehenden, beinahe wasserhellen Lösung beim langsamen Erkalten auskrystallisirt waren.

Trotz dieser äusserlichen Verschiedenheit der einzelnen Röhren hatte der Prozess in allen doch den gleichen Verlauf genommen, denn ich erhielt bei der Untersuchung stets dieselben Umsetzungsproducte, nur in verschiedenen Mengen.

Es wurden naturgemäss der flüssige und feste Röhreninhalt getrennt von einander untersucht.

I. Der flüssige Röhreninhalt:

Beim Oeffnen der erkalteten Röhren machte sich ein schwacher, innerer Druck bemerkbar, herrührend von einem ätherisch riechenden, brennbaren Gase, das zu einem kleinen Theile auch von der Flüssigkeit in den Röhren absorbirt gewesen war und derselbe nun in Gestalt kleiner Bläschen entstieg. Die unzureichende Menge desselben entzog sich indessen der Analyse.

Der wässerige, weingelbe Antheil zeigte stark saure Reaction und, wie überhaupt der gesammte Röhreninhalt den Geruch nach Allyljodid. Beim Stehen an der Luft färbte er sich bräunlich durch Jodausscheidung. — In Uebereinstimmung mit den vorangegangenen Arbeiten erwartete ich darin die Quecksilberjodid-Doppelsalze von Allylaminen zu finden. Ich dampfte ihn daher auf dem Wasserbade ein, wobei er gegen Ende der Operation viel saure Dämpfe exhalirte, und nahm die zurückgebliebene, dunkelbraune Krystallmasse mit absolutem Alkohole auf. Ungelöst blieb dabei Chlorammonium, welches mit absolutem Alkohole gewaschen und darauf in Wasser gelöst, auf Zusatz von Platinchlorid Platinsalmiak mit einem Gehalte von 43,5% Platin lieferte, während für Ammonium-Platinchlorid 44,2% Pt. berechnet wurden. Mit in Lösung gegangenes Chlorammonium entfernte ich durch wiederholtes Abdampfen und ebenso häufiges Aufnehmen des Rückstandes mit absolutem Alkohole, versetzte dann die zuletzt erhaltene, alkoholische, rothbraune Lösung mit Wasser, wodurch sie braungrau und undurchsichtig wurde, und leitete zur Ausfällung des Quecksil-

bers Schwefelwasserstoff hindurch. Dabei machte sich ein intensiver Mercaptangeruch bemerkbar, und das Quecksilber fiel schliesslich als schwarzes Schwefelquecksilber aus. Abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, enthielt es dann keine in siedendem Alkohole lösliche Verbindung mehr, also auch kein unzersetztes Quecksilbersalz. Das farblose, saure Filtrat davon wurde eingedampft und der bräunliche Rückstand mit Aether gewaschen. Es blieb dann ein gelbliches, in der Hitze vollständig flüchtiges Salz zurück, welches in wässeriger Lösung mit Silbernitrat einen Jodsilberniederschlag gab und mit Kalilauge Ammoniak entwickelte. Die Annahme, dass es hiernach Ammoniumjodid wäre und kein Allylaminsalz daneben enthielte, bestätigte sich, denn nachdem es durch Digeriren mit Chlorsilber — schneller und vollständiger als durch mehrmaliges Eindampfen mit concentrirter Salzsäure — in das entsprechende Chlorid und aus diesem in üblicher Weise in das Platindoppelsalz übergeführt worden war, hinterliessen 1,25075 gr des Letzteren nach dem Glühen 0,54225 gr =43,354% metallisches Platin. Die Formel $2\,N\,H_4\,Cl, Pt\,Cl_4$ verlangt 44,2% Pt. Um jeglichen Verlust durch Auswaschen zu vermeiden, diente hier und bei späteren Platinbestimmungen als Waschflüssigkeit für das im Vacuum über Schwefelsäure mitsammt dem überschüssigen Platinchlorid eingetrocknete Platinsalz Aether, dem nur wenige Tropfen Alkohol zugesetzt waren.

Der Aether, mit welchem das Jodammonium gewaschen worden war, hinterliess nach dem Verdunsten Krystalle unter brauner Mutterlauge. Von letzterer löste sich ein Theil in Schwefelkohlenstoff und bestand aus Jod, welches von der Zersetzung der Jodwasserstoffsäure während des Eindampfens ihrer wässerigen Lösung herrührte. Die zurückgebliebenen Krystalle schieden beim Begiessen mit Wasser rothes Quecksilberjodid ab und gaben mit Kalilauge reinen Ammoniakgeruch aus. Mit

dem gesammten Aetherrückstande in Wasser gelöst, bildeten sie eine schmutzig braune Flüssigkeit, welche zur Ausfällung des Quecksilbers und zum Freimachen aller Stickstoff-haltigen Basen mit frischgefälltem Silberoxyd durchgeschüttelt und dann filtrirt wurde. Aus dem Filtrate wurde alsdann nach dem Neutralisiren mit Chlorwasserstoffsäure, Abfiltriren des ausgefallenen Silberchlorides und Eindampfen auf Zusatz von Platinchlorid ein Platinsalz gewonnen, welches in 0,40125 gr 0,17475 gr = 43,55% metallisches Platin enthielt, das also ebenfalls Ammonium-Platinchlorid war. Das Auftreten des Ammoniaks an dieser Stelle erklärt sich durch die trotz der langen Einwirkung des Schwefelwasserstoffes nicht vollständige Zersetzung des Ammonium-Quecksilberjodides.

Allylaminverbindungen waren also neben Ammoniumsalzen im wässerigen Antheile des Röhreninhaltes nicht enthalten.

Es erübrigte nun noch, festzustellen, ob die freie Säure des flüssigen Röhreninhaltes Chlor- oder Jodwasserstoffsäure wäre. Zu dem Zwecke destillirte ich einen anderen Theil desselben ab, versetzte das Destillat, welches nach Allyljodid roch, mit Silbernitrat und den hierdurch entstandenen Niederschlag mit Ammoniak. Er löste sich darin zum grössten Theile wieder auf und hinterliess gelbes Silberjodid. Von diesem konnte aber nur ein kleiner Bruchtheil aus der geringen Menge von übergegangenem Allyljodid entsprungen sein, und waren demnach beide Säuren, Chlor- und Jodwasserstoff, vorwiegend aber ersterer, im wässerigen Röhreninhalte zugegen gewesen.

Derselbe bestand mithin aus einer Lösung von Ammoniumchlorid, Ammonium Quecksilberjodid, von Chlor- und Jodwasserstoff und etwas Allyljodid, welches sich durch seinen Geruch im Destillate des wässerigen Antheiles des Röhreninhaltes sowohl, als auch durch den

Mercaptangeruch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff bemerkbar gemacht hatte. — Denn schon durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Allyljodid unter Wasser oder in alkoholischer Lösung entsteht Knoblauchgeruch, und deshalb ist derselbe ein Kennzeichen für Allyljodid, wenn die Gegenwart von Alkylhaloïden ausgeschlossen ist. — In heissen Röhren kam ausserdem noch Quecksilberjodid hinzu, welches vom Ammonium-Quecksilberjodide in Lösung gehalten wurde, beim Erkalten aber in Säulen auskrystallisirte. Specifisch schwerer, als dieser wässerige Röhreninhalt war ein fast schwarzes Oel, das jedoch nicht in allen Röhren auftrat.

Ich trennte beide Flüssigkeiten durch Decantiren, wusch das dunkele Oel durch Schütteln mit Wasser, worin es fast unlöslich war, und filtrirte es durch Asbest, um es von Quecksilberjodidkrystallen zu befreien.

Beim vorsichtigen Erhitzen im Röhrchen destillirte ein Theil des Oeles ab, und der Rest zersetzte sich unter Entwickelung von Joddämpfen und Abscheidung von Kohle. Im Chlorcalciumbade destillirte der grösste Theil des Oeles ab, während ein schwarzer, harziger Rückstand verblieb. Nach der Probe von Lassaigne liess sich in letzterem Stickstoff und durch Glühen mit Natronkalk Quecksilber erkennen. Mit Kalilauge versetzt entwickelte er kein Ammoniak oder sonstige alkalische Gase und verhielt sich auch im Uebrigen dem später zu betrachtenden Röhrenharze sehr ähnlich.

Das abdestillirte Oel enthielt keinen Stickstoff. Wenn in dasselbe unter Wasser oder in seine weingeistige Lösung Schwefelwasserstoff geleitet wurde, trat nach dem Erwärmen deutlich knoblauchartiger Mercaptangeruch auf, der nach Zusatz von Kalilauge durch fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoff an Stärke zunahm. Diese Reaction mit Schwefelwasserstoff und der Senfoelgeruch, welcher beim Kochen des Oeles in alkoholischer Lösung

mit Rhodankalium sich einstellte, characterisirten den Hauptbestandtheil des dunkelen Oeles, das Destillat, als Allyljodid. Kam nun noch der Umstand hinzu, dass dieses Oel nur aus solchen Röhren gewonnen worden war, welche einen grossen Ueberschuss von Allyljodid enthielten, dann konnte es keinem Zweifel unterliegen, dass dieses specifisch schwerere Oel der Hauptsache nach Allyljodid war, welches aus dem festen Röhreninhalte etwas Harz und mit demselben Spuren einer darin enthaltenen Stickstoff-haltigen Quecksilberverbindung aufgenommen hatte.

II. Der feste Antheil des Röhreninhaltes.

Derselbe zeigte, wie schon erwähnt, ein verschiedenes Aussehen je nach dem anfänglichen Verhältnisse von Allyljodid zu weissem Präcipitate. Bei einer Charge von einem Theile Quecksilberamidochlorid und 1,5 Theilen Allyljodid war er ein Conglomerat von gelben Krystallen und nur wenig harzigem Kitte; in Röhren aber, welche mit relativ mehr Allyljodid beschickt worden waren, traten die gelben Krystalle hinter eine schwarze Harzmasse zurück. Mitunter zeigte diese nur an ihrer Oberfläche Krystalle, während im Inneren keine zu entdecken waren; und doch konnten durch Extractionsmittel einem solchen Harze stets viel grössere Quantitäten gelben Salzes entzogen werden, als sich auf der Oberfläche in Form von Krystallen wahrnehmen liessen. Es deutete dieser Umstand also darauf hin, dass die gewöhnlich in gelben Krystallen auftretende Verbindung zuweilen durch überwiegendes Harz am Krystallisiren verhindert worden war.

Um nun Krystalle und Harz von einander zu trennen, prüfte ich ihr beiderseitiges Verhalten gegen Lösungsmittel. In kaltem Wasser waren beide unlöslich, in siedendem lösten sich die gelben Krystalle, obschon sehr langsam, und fielen beim Abkühlen als feines Pulver fast vollständig wieder aus.

Kalter Alkohol nahm einen Theil des Harzes auf, von den Krystallen nur geringe Mengen; beim Kochen mit absolutem Alkohole gingen aber beide vollständig in Lösung, aus welcher nur die Krystalle als Blättchen sich wieder abschieden. Aether und Schwefelkohlenstoff vermochten wohl das frische Harz, nicht aber die Krystalle zu lösen.

Eine vollkommene Trennung liess sich indess durch letztere Lösungsmittel nicht bewerkstelligen, und daher erfolgte dieselbe entweder durch wiederholtes Auskochen des festen Röhreninhaltes mit Wasser oder durch Auflösen desselben in siedendem Alkohole und Auskrystallisirenlassen. Erstere Darstellungsweise lieferte zwar sofort ein reines Product, erforderte aber zur Lösung des gelben Salzes eine ausserordentlich grosse Wassermasse und führte trotzdem nicht zu einer völligen Erschöpfung des Rückstandes.

Ich gab daher der anderen Art der Trennung des Harzes von den Krystallen den Vorzug und verfuhr dabei folgendermassen: Den festen Röhreninhalt zog ich mehrere Male mit Aether aus und löste den gebliebenen Rückstand in kochendem, absolutem Alkohole, filtrirte durch ein trockenes Filter und liess dass Filtrat erkalten. Diese Operation wiederholte ich so oft, als noch etwas durch den Alkohol gelöst wurde. Zuletzt blieb nur eine unbedeutende Menge eines gelblichen oder braunen, erdigen Pulvers ungelöst, dessen Zusammensetzung eine wechselnde war, denn es enthielt zuweilen Stickstoff, zuweilen keinen, immer aber Quecksilber, manchmal auch Jod.

In den vereinigten Filtraten hatten sich dann nach Verlauf einiger Stunden die Gefässwände mit lichtbraunen, glanzlosen, farrenkrautähnlichen Krystallen bedeckt. Dieselben wurden, nachdem sie mit Aether und später mit kaltem Alkohol gewaschen worden, entweder 6—7 mal aus siedendem Alkohole umkrystallisirt, oder schneller

durch Zusatz des doppelten Volumens kalten Wassers zu ihrer heissen, alkoholischen Lösung als gelbes, feinstes Pulver ausgefällt, welches nur einmal aus Alkohol umkrystallisirt zu werden brauchte, um ein Salz von vollkommener Reinheit zu liefern.

Dieses bestand aus mikroskopischen, rechteckigen, durchsichtigen Plättchen, welche, indifferent gegen polarisirtes Licht, entweder kammartig in kurzen Abständen, oder dachziegelförmig über einander geschoben an einer Mittelrippe sich diametral gegenüberstanden und auf diese Weise grünlichgelbe, glänzende, farrenkrautartige Blättchen bildeten. Ihre freien Enden waren meistens zugespitzt, selten regelmässig ausgebildet. Die blattförmigen Krystallaggregate waren häufig derartig verwachsen, dass entweder je 2 solcher Blättchen eine gemeinsame Mittelrippe besassen, oder 4 derselben in einer Ebene, mit den Spitzen zusammengelagert, zu quadratischen Tafeln verbunden waren, in welchen die Verwachsungsnäthe der Blattränder sich als diagonales, undurchsichtiges Kreuz kennzeichneten.

Sonnenlicht war ohne Einwirkung auf diese Krystallblättchen.

Bei 143—144° schmolzen sie zu einer bernsteingelben Flüssigkeit, welche, höher erhitzt, sich zersetzte, indem sich Kohle abschied, brennbare, alkalisch reagirende Gase vom Geruche des Dippel'schen Thieröles entwichen, ein braunes Oel nach kälteren Stellen destillirte, und oberhalb der Oeltröpfchen sich gelbes Quecksilberjodid absetzte.

Andauerndes Kochen in Wasser hatte Zersetzung der Krystalle zur Folge. Sie gingen dabei in Quecksilberjodid und rothe, glänzende Schuppen einer anderen Quecksilberverbindung über. Auch beim Kochen in alkoholischer Lösung trat, freilich in geringerem Grade, Zersetzung ein, denn beim Eindampfen derselben schieden sich neben gelben Krystallen an den Wänden rothe Ringe von

Quecksilberjodid aus. Siedender Eisessig und heisse concentrirte Salzsäure waren gute Lösungsmittel für die Krystalle. In warmer Salpetersäure schied sich sofort rothes Quecksilberjodid ab. Kalilauge wirkte in der Kälte garnicht auf die gelben Krystalle ein; erst nach langem Kochen, bei starker Concentration der Lauge trat ein krautartiger Geruch hervor, und vom Salze blieb schliesslich nichts als eine Spur eines grauen Pulvers (Hg) übrig.

Die Prüfung auf Stickstoff nach Lassaigne und durch Glühen mit Natronkalk bestätigte zur Evidenz dessen Gegenwart in den Krystallen.

Aus dem ganzen Verhalten derselben ging hervor, dass sie eine nichtflüchtige Stickstoffbase und Quecksilberjodid enthielten. Ob in ihnen auch eine dem Mercurotetraethylammonium analoge Base zugegen war, sollte die genaue Untersuchung feststellen.

Um zunächst die Natur der Stickstoffbase zu ermitteln, zersetzte ich das gelbe Salz mit Schwefelwasserstoff. Die Fällung des Quecksilbers aus den in Wasser suspendirten, feingepulverten Krystallen war beinahe quantitativ, nur eine kleine Menge eines weissen Quecksilbersalzes wurde aus dem Schwefelquecksilberniederschlage durch kochenden Alkohol ausgezogen.

Nach dem Abfiltriren des schwarzen Quecksilbersulfid's wurde das wässerige, saure Filtrat mit Silberoxyd digerirt, wieder filtrirt und mit Salzsäure neutralisirt. Nachdem durch abermalige Filtration das ausgefallene Chlorsilber entfernt worden war, wurde die Lösung des vermeintlichen Chlorides eingedampft. Dieses stellte eine schwerfliessende, honiggelbe Substanz dar, welche kein Quecksilber enthielt. Platinchlorid erzeugte damit ein amorphes, gelbes Platinsalz von 25,57% Platingehalt. Da nach Rechnung Tetrallylammonium - Platinchlorid 25,76% Pt enthält, dürfte das aus den gelben Krystallen abgeschiedene

Chlorid füglich als Tetrallylammoniumchlorid angesprochen werden.

Nachdem so die Gegenwart von Tetrallylammoniumjodid und Quecksilberjodid im gelben Salze constatirt worden war, konnte nunmehr aus der empirischen Formel desselben ein Einblick in seine Constitution gewonnen werden. Die behufs Ermittelung der procentischen Zusammensetzung vorgenommene Elementaranalyse war indessen mit mehrfachen Schwierigkeiten verknüpft und erforderte des Oefteren die Anwendung modificirter analytischer Methoden.

Jede einzelne Partie der gelben Krystalle wurde vor der Analyse auf ihren Schmelzpunkt und mikroskopisch auf ihre Reinheit geprüft, wobei sich herausstellte, dass alle eine und dieselbe Verbindung repräsentirten, gleichviel, ob sie aus Allyljodid-ärmeren Röhren oder aus solchen hervorgegangen waren, welche mit einem Ueberschusse an Allyljodid beschickt worden waren. Nach dem Trocknen war eine Gewichtsabnahme nicht zu bemerken.

Der Stickstoff der Krystalle wurde nach der Natronkalkmethode in Ammonium-Platinchlorid übergeführt und aus dem Glührückstande des letzteren berechnet. Eine Beimischung von Zucker zur Substanz unterblieb später, weil die Krystalle reichlich Kohlen- und Wasserstoff selbst besassen. Vor dem Zusetzen des Platinchlorides war jedoch die Vorsicht geboten, den Jnhalt der Vorlagebirne erst einige Male mit verdünnter Salzsäure einzudampfen und wiederholt zu filtriren, weil die mit in die Vorlage übergegangenen, theerartigen Producte das Platinchlorid leicht reducirten und vom Platinsalmiak durch Alkohol und Aether nicht gänzlich fortgewaschen werden konnten.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung geschah zuerst durch Verbrennung mittelst Bleichromates. Wegen

des Gehaltes der Krystalle an Stickstoff, Jod und Quecksilber wurde vor das Bleichromat in die Verbrennungsröhre eine ca. 20 cm lange Schicht von Kupferlocken gebracht, welche zur Hälfte aus dem Ofen herausragte. Am entgegengesetzten Ende der Röhre lagen einige Stücke geschmolzenen Kaliumchlorates für die Sauerstoffentwickelung zum Schlusse der Operation. Allein die Verbrennung lediglich mit Bleichromat erwies sich bald als ungeeignet zur Kohlen- und Wasserstoffbestimmung in dieser Substanz, denn während die Analyse der anderen Elementarbestandtheile, des Stickstoffs, Quecksilbers und Jods übereinstimmende Resultate lieferte, fielen die Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff viel zu hoch aus und schwankten innerhalb weiter Grenzen. Der Grund hierfür ist wohl in der Flüchtigkeit der Substanz zu suchen, welche, ehe eine Bindung ihres Jod's durch Bleichromat erfolgen konnte, in zum Theil flüchtige Producte zerfiel. So wurde meist bei Beginn der Verbrennung im Rohre an der Stelle über der Substanz ein Sublimat von Quecksilberjodid beobachtet, und in ihrem weiteren Verlaufe waren dichte Joddämpfe im Gaskanale über dem Bleichromate sichtbar, welche auf dem Wege nach den Absorptionsapparaten vom Bleichromate schwerlich dürften vollständig gebunden worden sein. Auch die Thatsache, dass für Kohlenstoff und Wasserstoff stets niedrigere, vergleichbare Werthe gefunden wurden, wenn die Substanz vor dem Einführen in's Verbrennungsrohr mit Bleioxyd vermischt wurde, spricht für obige Annahme. Für die Folge geschah dieses daher immer; auch wurde anstatt des schwer zu regulirenden Sauerstoffstromes aus Kaliumchlorat im Rohre dieses Gas gegen Ende der Verbrennung aus einem Gasometer durch den Apparat geleitet. Am besten bewährte sich eine Schichtenfolge im Verbrennungsrohre, wie sie bei den letzten Analysen angeordnet worden war, nämlich:

Bleichromat, Bleioxyd mit Substanz, Kupferoxyd, metallisches Kupfer.

Zur quantitativen Ermittelung des Jods und Quecksilbers wurden verschiedene Wege eingeschlagen:

Da die Abscheidung des Quecksilbers aus dem in Wasser suspendirten Salze wegen der Unlöslichkeit desselben keine vollständige war, und die quantitative Fällung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff aus Alkohollösung noch weniger gelang, versuchte ich, das Quecksilber durch Schwefelammonium darin niederzuschlagen. Zu diesem Zwecke wurde eine gewogene Menge der Krystalle in siedendem, absolutem Alkohole gelöst, darauf unter anhaltendem Kochen so lange Wasser zugesetzt, als sich das bei jeder neuen Zugabe ausscheidende gelbe Salz noch mit Leichtigkeit wieder löste, — was bei Zusatz von $^1/_3$ Volumen Wasser noch erfolgte — und schliesslich Schwefelammonium hinzugefügt. Nach weiterem Zusatze von Wasser und dem Verjagen des Alkohols wurde kalt filtrirt, der Schwefelquecksilberniederschlag mit Wasser gewaschen, darauf in Königswasser gelöst und nach bekannten Regeln durch Schwefelwasserstoff wieder gefällt. Das Quecksilber wurde aus dem Quecksilbersulfidniederschlage berechnet. Die Bestimmung des Jod's aus derselben Salzmenge in dem Filtrate und den Waschwässern vom ersten, wiederaufgelösten Schwefelquecksilberniederschlage erforderte die Entfernung des überschüssigen Schwefelammoniums durch Abdampfen. Dabei schied sich aber fein vertheilter Schwefel aus, der durch Eindampfen und Filtration nicht fortgeschafft werden konnte. Es musste daher, weil andere Mittel zur Beseitigung des Schwefels wegen des Jodammoniums nicht zulässig schienen, die Fällung des Silberjodides in opalisirender Lösung vorgenommen werden. Diesem Uebelstande konnte jedoch in der Weise abgeholfen werden, dass die Bestimmung des Quecksilbers und Jods in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt,

dass nämlich zuerst aus alkoholischer Lösung das Jod durch Silbernitrat und darauf im Filtrate vom Jodsilber, nachdem daraus überschüssiges, gelöstes Silber als Chlorsilber und die freie Salpeter-Salzsäure durch Eindampfen entfernt worden waren, das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt wurde. Dieser Gang der Analyse lieferte befriedigende Resultate, — er war zuvor an Quecksilberjodid auf seine Zuverlässigkeit geprüft worden — wenn dem Ueberrandklettern des siedenden Alkoholes durch Anwendung sehr hoher Bechergläser und grösstmöglichste Verdünnung mit Wasser vorgebeugt wurde. Als dann später Eisessig, welchen ich als ein vortreffliches Lösungsmittel für das gelbe Salz erkannt hatte, an Stelle des Alkohols verwendet wurde, gebührte dem geschilderten analytischen Verfahren seiner Einfachheit und Genauigkeit halber der Vorzug vor den übrigen. Es kamen ausserdem die Carius'sche Methode der Jodbestimmung, worauf gleich das Quecksilber im Filtrate vom Jodsilber in der nämlichen Art wie vorhin als Quecksilbersulfid gefällt wurde, und das Verfahren der Quecksilberdestillation aus einem Gemenge von Marmor, Natriumbicarbonat und der Substanz zur Anwendung. Hierbei musste aber das Quecksilber, welches durch theerartige Destillate verunreinigt war, aus Königswasser als Quecksilbersulfid bestimmt werden. Das Jod wurde aus dem in verdünnter Salpetersäure gelösten Röhreninhalte als Silberjodid gefällt. Wenn von einer nachfolgenden Jodbestimmung in derselben Substanzmenge abgesehen wurde, zerstörte ich das Salz durch Königswasser oder Kaliumchlorat und Salzsäure und bestimmte dann das Quecksilber mittelst Schwefelwasserstoff-Fällung als Quecksilbersulfid; doch liess sich dieses Verfahren nicht immer anwenden, weil mitunter die Zerstörung des gelben Salzes vermittelst genannter Säuren aus Ursachen, auf welche ich im Folgenden zurückkommen werde, nicht durchzuführen war. Mit Zink und ver-

dünnter Schwefelsäure zersetzte sich das gelbe Salz in der Kälte nicht.

Nach diesen detaillirten Methoden wurden folgende Zahlen gefunden:

Für	C	H	N	Hg	J
	16,49	2,83	1,61	28,02	49,82
	15,996	3,26	1,21	28,63	51,04
	16,787	3,22	1,37	29,64	50,24
	15,557	2,173	1,20	30,20	49,59
	15,459	2,722	1,65	29,36	51,91
			1,113	29,85	50,67
			1,23		50,84
			1,234		50,39
					50,86
					50,54

die im Mittel ein atomistisches Verhältniss von:

C 16,06 H 2,94 N 1,33 Hg 29,28 J 50,59

ergaben. Dasselbe entsprach nahezu der Formel

$3(C_3 H_5)_4 N J, 4 Hg J_2$ mit:

C 15,82 H 2,20 N 1,84, Hg 29,29 J 51,15.

In den meisten Fällen enthielt auch das gelbe Salz ausser Tetrallylammoniumjodid und Quecksilberjodid keine andere Verbindung, wie folgendermassen nachgewiesen wurde:

Durch das feingepulverte, in Wasser suspendirte Salz wurde Schwefelwasserstoff geleitet, und wenn die Flüssigkeit stark danach roch, filtrirte ich den Schwefelwasserstoffniederschlag ab, kochte ihn mehrere Male mit absolutem Alkohol aus und setzte den Alkoholauszügen das doppelte Wasservolumen hinzu, um dann von Neuem Schwefelwasserstoff hindurchzuleiten. Das ausgefallene Quecksilbersulfid behandelte ich in derselben Weise wie vorhin. Dieser Turnus wiederholte sich so lange, bis Alkohol aus dem letzten Schwefelwasserstoffniederschlage Nichts mehr

zu lösen vermochte. Jn den vereinigten, abgedampften Filtraten konnte dann kein Quecksilber mehr nachgegewiesen werden. Der Rückstand derselben bildete eine rothbraune, syrupdicke Flüssigkeit, welche, vom Wasserbade entfernt, alsbald moiréeartig krystallinisch erstarrte. Jch löste denselben in absolutem Alkohol und versetzte die dunkelrothe Lösung zur Hälfte mit frisch gefälltem Silberoxyd, zur anderen Hälfte heiss mit Quecksilberjodid. Der erste Theil wurde filtrirt, mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und bis auf einen kleinen Rest eingedampft. Auf Zusatz von Platinchlorid erhielt ich dann ein amorphes, hellgelbes Platinsalz, welches beim Glühen 25,68% Platin zurückliess. Jn der Waschflüssigkeit hiervon war nur Platinchlorid enthalten. Da der ideale Platingehalt des Tetrallylammonium-Platinchlorides 25,76% beträgt, musste demnach jene neben Schwefelquecksiber und Jodwasserstoffsäure bei der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff aus den gelben Krystallen hervorgegangene Verbindung Tetrallylammoniumjodid gewesen sein. Aus dem anderen Theile setzten sich während des Erkaltens zusammen mit Octaëdern von Quecksilberjodid farrenwedelartige, gelbe Krystallblättchen ab, welche durch Auslesen und Umkrystallisiren aus Alkohol vom Quecksilberjodid getrennt wurden. Jhr Schmelzpunkt lag bei 144°, unter dem Mikroskope zeigten sie die Structur des gelben Salzes, und ihr Jodgehalt betrug 51,044%; derjenige des Salzes $3\,(C_3\,H_5)_4\,NJ,\,4HgJ_2$ 51,15. Sie waren also identisch mit den gelben, durch Schwefelwasserstoff zersetzten Krystallen.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Formel $3(C_3\,H_5)_4\,N\,J,\,4\,Hg\,J_2$ lieferte die Synthese des gelben Quecksilbersalzes aus Quecksilberjodid und dem nach Angabe von Cahours und Hofmann (Annales de ch. et de ph. L 451; Annalen 1857, 301 und Jahresbericht 1856, 586) dargestellten Tetrallylammoniumjodid. Wenn beide nach dem Verhältnisse $33{,}5\,(C_3\,H_5)_4\,N\,J$ zu

66,5 Hg J_2, wie es die Formel des gelben Salzes verlangt, oder rund 0,5 gr Tetrallylammoniumjodid und 1 gr Quecksilberjodid in heissem Alkohol gelöst wurden, krystallisirte während des Abkühlens das gelbe Salz vom Schmelzpunkte 144° in bekannter Blättchenform aus.

Es kam jedoch nicht selten vor, dass ein durch Schwefelwasserstoff-Fällung und nachfolgende Behandlung mit Silberoxyd und Salzsäure aus den gelben Krystallen erhaltenes Tetrallylammoniumchlorid sich nicht vollkommen in Wasser löste, sondern einen gelblichen, wachsartigen Körper zurückliess, welcher Stickstoff enthielt, in Alkohol und Aether unlöslich war und durch rauchende Salpetersäure oder Königswasser nicht zersetzt wurde, sondern als wasserhelle, ebenfalls unlösliche, in der Kälte paraffinartige Oeltröpfchen auf diesen Säuren schwamm. Wenn ein solches Tetrallylammoniumchlorid, welches sich nicht klar in Wasser löste, über Schwefelsäure eingetrocknet und dann wie das Jodid moiréeartig krystallisirt erhalten wurde, hatte sich die wachsartige Substanz in Gestalt eines zusammenhängenden, zarten, gelatinösen Häutchens über dem Krystallkuchen abgelagert und wurde beim Auflösen des Chlorides in Wasser durch den Strahl der Spritzflasche in zahlreiche kleine, sich von selbst aufrollende Fetzen zerrissen. Auch diese zusammengerollten Schüppchen enthielten Stickstoff, keinerlei mineralische Bestandtheile, auch keinen Schwefel. In Alkohol, Aether und Königswasser waren sie unlöslich. Beim Erhitzen im Röhrchen schieden sie Kohle ab und entwickelten übelriechende Gase. In Wasser suspendirt färbten sie sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff grau.

Schon beim gelben Salze hatte ich früher anlässlich der Quecksilberbestimmung die Erfahrung gemacht, dass es sich manchmal in Königswasser auch nicht vollständig löste. Auch bei ihm zeigten sich dann auf der sauren Flüssigkeit Augen farblosen Oeles, welche, ganz

unlöslich in Alkohol und Aether, zu paraffinartigen Klümpchen erstarrten. Nach der Zersetzung des gelben Salzes durch Schwefelwasserstoff oder direct durch Digestion mit Silberoxyd fanden sie sich im Tetrallylammoniumjodid und zuletzt im Chloride wieder, wo sie zuerst beobachtet wurden. Die Ausbeute an dieser wachsartigen Substanz war eine wechselnde, aber immer überaus spärliche. Gelbes Salz aus sehr lange erwärmten Druckröhren ergab anscheinend die grösste.

Da die Substanz nur sporadisch auftauchte und den Schmelzpunkt der gelben Krystalle nicht alterirte, welche nämlich, ob in Königswasser vollständig löslich, ob von besagter wachsartiger Substanz begleitet, stets bei 143—144° schmolzen, da ferner das synthetisch aus Tetrallylammoniumjodid und Quecksilberjodid dargestellte, gelbe Quecksilbersalz und das dazu verwendete, käufliche Allyljodid sich klar in Königswasser lösten, so war jene wachsartige Substanz zwar ein Produkt der Reaction im Einschmelzrohre, nicht aber ein integrirender Bestandtheil des gelben Quecksilbersalzes. Um ihren Charakter zu erforschen, hätte es indess enormer Quantitäten des gelben Salzes bedurft. Ein Fenchelgeruch, der bei ihrer Oxydation mit Salpetersäure bemerkbar war, deutete auf eine Verbindung aus der aromatischen Reihe.

Bemerkenswerth war nun das Verhalten des gelben Salzes 3 $(C_3 H_5)_4 N J$, 4 $Hg J_2$ gegen Schwefelwasserstoff. Wie schon früher beobachtet worden war, gelang die Ausfällung des Quecksilbers im gelben Salze durch Schwefelwasserstoff nur unvollkommen; und das hatte seinen Grund in der Bildung eines weissen Quecksilbersalzes. Wurde nämlich durch die heisse, alkoholische Lösung der gelben Krystalle Schwefelwasserstoff geleitet, so fiel das Quecksilber Anfangs gelb, später roth und erst, wenn der Alkohol erkaltet war, als schwarzes Schwefelquecksilber. Wenn jetzt das Einleiten unter-

brochen und der Alkohol wieder zum Sieden erhitzt wurde, dann löste sich ein Theil des Quecksilbersulfides wieder auf, der ungelöste Rest ging in die rothe Modification über, und es entstand zuweilen Knoblauchgeruch. Aus der vom rothen Quecksilbersulfid heiss abfiltrirten Lösung schossen während des Abkühlens bald glänzende, weisse Krystallflitter an, welche so oft in absolutem Alkohol wieder gelöst, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und durch Kochen der Lösung mit dem gefällten Quecksilbersulfid regenerirt werden mussten, als der Quecksilbersulfidniederschlag sich noch nicht völlig wieder löste; erst wenn dieses erreicht war, enthielten die weissen Krystalle nebenbei kein gelbes Salz mehr.

Das weisse Quecksilbersalz bestand aus mikroskopisch, rechteckigen, farblosen Täfelchen von prachtvollem Glanze, die ohne Einfluss auf polarisirtes Licht waren. Gegen Lösungsmittel verhielt es sich ähnlich wie die gelben Krystalle. Aus Jodkaliumlösung krystallisirte es unverändert wieder aus. Bei 208—209° schmolz es, erlitt jedoch unmittelbar darauf eine Zersetzung. Wenn es in heissem Alkohol gelöst und dann durch Zugabe des gleichen Volumens kalten Wassers wieder ausgeschieden worden war, liess es sich in dieser feinen Vertheilung am leichtesten durch Schwefelwasserstoff zerlegen. Der Abdamfrückstand des Filtrates vom schwarzen Quecksilbersulfidniederschlage bestand dann aus einem rothbraunen Moirée, wie es früher schon bei der Zersetzung der gelben Krystalle durch Schwefelwasserstoff beobachtet worden war, und lieferte nach der Digestion mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche, nachdem mitgelöstes Silber daraus durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, und letzterer durch Kochen ausgetrieben worden war, Metallsalze aus ihren Lösungen fällte, z. B. Kupfervitriol blau, Zinksulfat weiss und Cadmiumsalze blassgelb. Durch Neutralisiren mit Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen entstand

daraus ein Chlorid, das sich nur bis zur Syrupsconsistenz eindampfen liess und erst im Exsiccator zu einer, befrorenen Fensterscheiben ähnlichen Krystallmasse erstarrte. Dasselbe löste sich klar in Wasser und erzeugte mit Platinchlorid ein hellgelbes, amorphes Platinsalz. Auch dieses war ziemlich löslich in Wasser, konnte aber aus der Lösung nicht krystallisirt erhalten werden, weil es sich beim Eindampfen zersetzte. Nach dem Glühen hinterliess es 25,82% metallisches Platin und war demnach Tetrallylammonium - Platinchlorid gewesen. Das vorhin erhaltene, rothbraune Krystallmoirée war aber nicht, wie hiernach zu erwarten gewesen wäre, reines Tetrallylammoniumjodid, sondern ein Gemenge von zwei, äusserlich verschiedenen Körpern. Besonders deutlich zeigte sich dieses bei der Krystallisation aus Alkohol, wobei platte, dunkelrothe Säulen neben gelbraunen Schüppchen auftraten. In Wasser löste sich das rothbraune Krystallmoirée, das doch aus wässeriger Lösung durch Eindampfen erhalten worden war, nur wenig, dagegen schnell während des Einleitens von Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung. Die farblose, wässerige, sowie auch die mittelst Schwefelwasserstoff entfärbt, vordem dunkelrothe, alkoholische Lösung reagirte nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes stark sauer. Da freies Jod in der Krystallmasse nicht zugegen gewesen war, zeigte dieses Verhalten derselben, dass sie hauptsächlich aus einem Polijodide des Tetrallylammoniums bestände, dessen Bildung während des Eindampfens des Filtrates vom Schwefelwasserstoffniederschlage erfolgte, indem sich Jodwasserstoff zersetzte, und Jod frei wurde.

Aus den heissen Lösungen des gelben Salzes in wässerigem Jodkalium oder Jodammonium setzte sich ebendasselbe weisse Salz beim Erkalten ab und ging beim Zusammenauflösen mit Quecksilberjodid in Alkohol wieder in ersteres über.

Herkunft und Eigenschaften dieser weissen Krystalle liessen nun unschwer erkennen, dass in ihnen ein zweites Quecksilber-ärmeres Doppelsalz des Tetrallylammoniumjodides vorläge; und zwar stellte es die Verbindung **2** $(C_3 H_5)_4$ N J, Hg J_2 vor, denn gefunden wurden für: Hg 18 89; 18,76; 19,21; 19,15%
J 48,58; 47,05; 47,19; 46,86%
C 27,54,%
H 4,13%
N 2,48%;
als Mittel aus den Einzelanalysen:
C 27,54 H 4,13 N 2,48 Hg 18,99 J 47,42;
und aus der Formel 2 $(C_3 H_5)_4$ N J, Hg J_2 berechnet:
C 27,07 H 3,76 N 2,63 Hg 18,80 J 47,74.

Kohlenstoff und Wasserstoff wurden darin nach vorhergegangenem Mischen der Substanz mit Bleioxyd durch Verbrennen in Kupferoxyd ermittelt, welchem eine Schicht metallischen Kupfers vorgelegt worden war, Jod und Quecksilber nach einander durch Fällung aus eisessigsaurer Lösung als Silberjodid und Quecksilbersulfid und die Bestimmung des Stickstoffs geschah nach Will-Varrentrapp'scher Methode. —

Der Uebergang des gelben in das weisse Salz durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung erfolgte in seinen beiden Phasen genau im Sinne der Gleichung: 2 [3 $(C_3 H_5)_4$ N J, 4 Hg J_2] + 8 H_2 S
=6 $(C_3 H_5)_4$ N J + 8 Hg S + 16 H J
=3[2$(C_3 H_5)_4$ N J, Hg J_2] + 5 Hg S + 10 H J + 3 H_2 S,
denn alles in der Form des gelben Salzes eingeführte Tetrallylammoniumjodid wurde als weisses Quecksilberdoppelsalz 2 $(C_3 H_5)_4$ N J, Hg J_2 wiedergewonnen; doch nur, wenn kein Knoblauchgeruch nebenbei auftrat. Nach dreimaligem, abwechselndem Ausfällen des gelben Salzes durch Schwefelwasserstoff in derselben Lösung und Wiederauflösen durch Kochen blieb zuletzt nur reiner (jodfreier) Zinnober zurück, das weisse Salz krystalli-

sirte vollständig aus und die Mutterlauge hinterliess, wenn sie mit feuchtem Silberoxyd und Salzsäure nacheinander behandelt worden war, nach dem Eindampfen nur ein paar Tröpfchen eines bräunlichen Oeles, das in Alkohol, worin es sehr schwer löslich war, aufgenommen, weder mit Platinchlorid noch mit Phosphormolybdänsäure einen Niederschlag gab. War dagegen Mercaptangeruch verspürt worden, so entstand an dieser Stelle, wenn der Abdampfrückstand mit Wasser übergossen wurde, durch Platinchlorid eine schwache Fällung; ungelöst in Wasser blieben ebenfalls Spuren desselben braunen Oeles, welches bald verharzte und in Alkohol, Aether und Königswasser nicht löslich war. Es war das Oel wiederum nichts Anderes als jene wachsartige, vorhin genannte Substanz, denn das in weisses Salz übergeführte, gelbe Quecksilbersalz löste sich nicht vollkommen in Königswasser und lieferte ein Tetrallylammoniumchlorid, welches nicht ohne Trübung in Wasser löslich war. Weisses Salz und aus ihm hervorgegangenes Tetrallylammoniumchlorid lösten sich stets klar in Königswasser resp. Wasser.

Mittelst Schwefelwasserstoff's unter Wasser zersetztes gelbes Salz lieferte nach dem Kochen mit der überstehenden Lösung nur Spuren von weissem Salze, welche dem Quecksilbersulfidniederschlage durch siedenden Alkohol entzogen werden konnten.

In kaltem Alkohol durch Schwefelwasserstoff aus weissem Salze gefälltes Schwefelquecksilber löste sich beim Kochen wieder ohne jeglichen Rückstand, in Wasser niedergeschlagenes Quecksilbersulfid blieb ungelöst.

Ueber dieses verschiedene Verhalten des gelben Salzes in Wasser und in Alkohol gaben vergleichende Versuche, die Löslichkeit des Quecksilbersulfides betreffend, Aufschluss. Es zeigte sich dabei, dass concentrirte alkoholische Jodwasserstoffsäure Quecksilbersulfid löste. Auch von concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure

wird Schwefelquecksilber nach Geuther (Lehrb. d. Ch. 529) aufgelöst; die Concentration, wie sie durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Wasser suspendirtes Jod zu erreichen ist, genügte aber dazu noch nicht. Ein Zusatz von Jodkalium zu dieser Lösung bewirkte indess eine schnelle Auflösung des Quecksilbersulfides und die Menge des gelösten Sulfides hing von derjenigen des Jodkaliums ab. Dieses für sich vermochte auch in concentrirtesten Lösungen Quecksilbersulfid nicht zu lösen. Beim Kochen mit alkoholischer Jodlösung oder mit Wasser und Jod ging Quecksilbersulfid im ersteren Falle leicht als Quecksilberjodid in Lösung, im anderen Falle nur zum Theil, doch bestand der gesammte Rückstand aus Quecksilberjodid. Jod in Jodkalium nahm Quecksilbersulfid auf, Tetrallylammoniumjodid in alkoholischer Lösung ebenfalls, doch nicht in wässeriger, und dann nicht einmal in Gegenwart von Jodwasserstoff.

Diesen Beobachtungen zufolge war das Lösungsvermögen des Kaliumjodides für Quecksilbersulfid durch seine Fähigkeit bedingt, ein in Wasser und Alkohol lösliches Quecksilberdoppeljodid zu bilden. Das ihm ähnliche Tetrallylammoniumjodid vermochte ebenfalls sich mit Quecksilberjodid zu Doppelsalzen zu vereinigen, welche wohl in Alkohol, nicht aber in Wasser löslich waren. Darum ging also die theilweise oder vollständige Wiederauflösung des aus gelbem oder weissem Salze gefällten Schwefelquecksilbers nur in heissem Alkohol vor sich. Wenn nun geringe Mengen des weissen Salzes auch nach dem Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch in Wasser suspendirtes, gelbes Tetrallylammoniumquecksilberjodid entstanden, so war die unmittelbare Ursache ihres Entstehens in dem Zerfalle der beim Stehen an der Luft oder beim Kochen sich zersetzenden Jodwasserstoffsäure zu suchen. Das dadurch freigewordene Jod war im Stande, Quecksilbersulfid zu lösen, und das so entstandene Quecksilberjodid vereinigte sich mit gelöstem Tetrallylammoniumjodid zu weissem

Doppelsalze 2 $(C_3 H_5)_4$ N J, Hg J_2, welches alsbald ausgeschieden wurde. Längere Zeit der Luft ausgesetzt gewesene, bereits stark gebräunte Lösungen von Tetrallylammoniumjodid und Jodwasserstoffsäure, welche mit dem Schwefelwasserstoffniederschlage zum Sieden erhitzt wurden, nahmen darum nicht unbedeutende Mengen von Quecksilbersulfid auf, und der Quecksilbersulfidniederschlag gab an siedenden Alkohol ziemlich viel weisses Salz ab. Willkürlich konnte die Ausbeute an letzterem durch Zusatz von Jod nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes erhöht werden. —

Ein keineswegs ungewöhnlicher Umstand war das Auftreten des Knoblauchgeruches bei diesem Uebergange des gelben in das weisse Tetrallyllammonium-Quecksilberjodid, weil derselbe sich regelmässig einstellte, wenn gelbes Salz in der Wärme längere Zeit hindurch der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt war. Am Intensivsten entwickelte er sich, wenn gelbes Salz in siedendem Wasser stundenlang mit Schwefelwasserstoff behandelt, und das verdampfende Wasser durch verdünnte Jodwasserstoffsäure ersetzt wurde.

Da nun die im gelben Salze aufgefundene, wachsähnliche Substanz zwar durch Schwefelwasserstoff dunkeler gefärbt wurde, im Uebrigen aber sich gegen denselben völlig indifferent verhielt, konnte die Schwefelverbindung, welcher der Knoblauchgeruch eigen war, sich nur auf Kosten des Tetrallylammoniumjodides gebildet haben; ihrem Auftreten musste also nothwendig ein Zerfall des letzteren vorausgegangen sein. Es hat sich denn auch gezeigt, dass nach tagelang fortgesetztem Einleiten von Schwefelwasserstoff in kochendes Wasser, worin gelbes Salz vom Schmelzpunkte 144° suspendirt erhalten wurde, das aus der wässerigen Lösung dargestellte Platinsalz nicht mehr Tetrallylammonium-Platinchlorid war, sondern die Mitte hielt zwischen diesem und dem Platinsalze des Triallylamin's.

Gefunden:

27,84% Pt.
28,33 „
27,84 „ — 29,64% Cl
28,70 „ — 30,95 „

Berechnet für:

$2(C_3H_5)_4NCl, PtCl_4$	$2(C_3H_5)_3NHCl, PtCl_4$
25,76% Pt—27,81% Cl	28,77% Pt—31,03% Cl

Tetrallylammoniumjodid war also unter dem Einflusse des Schwefelwasserstoffes und der freien Jodwasserstoffsäure in jodwasserstoffsaures Triallylamin und Propylen zerfallen, und dieses war vermuthlich in Jsopropylmercaptan übergegangen.

Dass sich diese Spaltung des Tetrallylammoniumjodides nicht immer bei der Analyse des Platinsalzes aus gelbem Quecksilbersalze geltend machte, rührte daher, dass der Zerfall, besonders in der Kälte, nur langsam vor sich ging, dass also bei gewöhnlicher Behandlung mit Schwefelwasserstoff nur Spuren von Mercaptan auftraten, und folglich auch nur wenig Triallylammoniumjodid sich bildete, welches, wenn seine Base bei der Digestion mit Silberoxyd noch nicht verflüchtigt war, bei der Platinbestimmung allerdings eine Differenz verursachte, aber eine so geringe, dass sie innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen verschwinden musste.

Ob der Geruch von einem Mercaptane oder einem Sulfide ausging, konnte mit Sicherheit nicht ermittelt werden, doch sprachen für das flüchtigere Jsopropylhydrosulfid einmal die geringe Ausbeute, denn ich vermochte durch Destillation und Ausschütteln mit Aether nur einige Tropfen einer knoblauchartig riechenden Flüssigkeit zu gewinnen, und in zweiter Linie die schwefelfreien Platinsalze. Ein Jsopropylsulfid würde voraussichtlich sich mit der Jodwasserstoffsäure zu einem Jsopropylsulfinjodid und Jsopropylmercaptan umgesetzt haben; ersteres wäre dann in das Platinsalz übergegangen.

Es entbehrte dieser Abspaltungsprozess auch nicht der Analogie, denn Hofmann (Ber. d. d. ch. Ges. III 756) misslang die Darstellung des Tetraisobutylammoniumbromides aus Jsobutylbromid und alkoholischem Ammoniak) weil dasselbe stets in bromwasserstoffsaures Triisobutylamin und Butylen zerfiel.

Nachdem so die Eigenschaften der gelben Krystalle auf's Genaueste erforscht worden waren, und sich dabei ergeben hatte, dass das Salz keine Quecksilber-substituirte Ammoniumbase enthielt, war noch das begleitende Harz auf eine solche zu untersuchen.

Unmittelbar nach der Entnahme aus dem zugeschmolzenen Rohre war es weich und zum grössten Theile in Aether löslich; je länger es aber an der Luft verblieb, desto härter und unlöslicher wurde es. Aus seiner Alkohollösung fällte Schwefelwasserstoff Quecksilbersulfid, während zugleich Mercaptangeruch entstand. Es enthielt viel Jod und Kohlenstoff, und immer Stickstoff. Um eine etwaige Quecksilberhaltige Stickstoffbase daraus zu eliminiren, digerirte ich es mit Alkohol und frischgefälltem Silberoxyd und bemerkte dabei schwachen Krautgeruch. Das Filtrat versetzte ich mit Salzsäure, dampfte es ein und prüfte den Rückstand auf Quecksilber. Er war absolut frei davon und bewies damit, dass im Harze eine Quecksilberhaltige Base nicht zugegen gewesen war. Ein aus dem Rückstande mittelst Platinchlorid erhaltener Niederschlag war zu gering und zu unrein für eine Analyse; mit Kalilauge übergossen entwickelte er aber keine Gase, deren Geruch an ein flüchtiges Amin erinnert hätte. Er mochte deshalb wohl Tetrallylammonium - Platinchlorid gewesen sein, vom gelben Salze herstammend, welches aus dem Harze nicht vollständig extrahirt worden war. Zur Beurtheilung des Röhrenharzes diente schliesslich noch die Beobachtung, dass monatelang an der Luft aufbewahrtes Allyljodid sich in eine ganz ähnliche feste, in Aether nur wenig lösliche Harzmasse verwandelt hatte.

Das Gesammtresultat der Einwirkung von Allyljodid auf Quecksilberamidochlorid bestand also: Aus einem Gase, wahrscheinlich Propylen, einer wässerigen Lösung von Ammoniumchlorid, Ammonium-Quecksilberjodid, Chlor- und Jodwasserstoff und Allyljodid, und aus einer Harzmasse (verharztes Allyljodid) mit eingelagerten Krystallen von Tetrallylammonium-Quecksilberjodid.

Wie in der Methan- und Butanreihe hatte also auch hier die Methode von Sonnenschein insofern versagt, als ein Quecksilber-haltiges Tetrallylammoniumjodid nicht erhalten worden war. Ich versuchte daher auf anderem Wege zum Ziele zu gelangen. Von dem Gedanken ausgehend, dass eine energischere Einwirkung des Allyljodid's auf weissen unschmelzbaren Präcipitat stattfinden müsste, wenn statt des Wassers Alkohol mit beiden eingeschmolzen würde, weil in demselben alle bisher beobachteten Umsetzungsproducte löslich und daher, besser aufeinander zu reagiren, im Stande sein würden, und weil auch Schwarzbach (Ber. d. d. ch. Ges. VIII 1231) erkannt hatte, dass in Alkohol die Reaction zwischen Jod und Quecksilberamidochlorid ungleich heftiger als unter Wasser verlief, beschickte ich Glasröhren mit einem Theile weissen Präcipitates, 1,5 bis 2 Theilen Allyljodid — was ungefähr einem Verhältnisse von 1 Molekül $Hg\,N\,H_2\,Cl$ zu 2 Mol. $C_3\,H_5\,J$ entspricht — und der erforderlichen Menge Alkohol. Nach 4—5 stündigem Erwärmen im Wasserbade bestand der Röhreninhalt aus einer rothbraunen Lösung, lose auf einander gelagerten Krystalltafeln, untermischt mit Quecksilberjodid, und einem geringen Bodensatze von schwarzem Harze. Längeres Verweilen der Röhren im Wasserbade hatte Ausscheidung von metallischem Quecksilber zur Folge. Die rothbraune, saure Lösung wurde eingedampft, und die rückständige, viel Quecksilberjodid enthaltende Krystallmasse mit Kalilauge destillirt. Aus dem in Salzsäure aufgefangenen Destillate erhielt ich ein Platinsalz mit 43,74% Glührückstand.

Ein anderer Theil der Lösung wurde eingeengt und mit Silberoxyd digerirt. Das Filtrat hiervon enthielt keine Spur von Quecksilber.

Die gelben Krystalltafeln, ähnlich denjenigen, welche schon das gelbe Quecksilbersalz aus Wasser-beschickten Einschmelzröhren gebildet hatte, waren zweifelsohne wieder das Salz 3 $(C_3 H_5)_4$ N J, 4 Hg J_2, denn ihr Schmelzpunkt fiel auf 144°, und aus heisser Jodkaliumlösung krystallisirten sie als weisses Quecksilbersalz vom Schmelzpunkte 208°.

Mehrmals hatte ich übrigens Gelegenheit, an Stelle der gelben Tafeln weisse oder fast weisse Platten in der Röhre zu beobachten. Dieselben schmolzen etwa bei 197°, 189° und 208°, waren also mehr oder weniger reines weisses Quecksilbersalz 2 $(C_3 H_5)_4$ N J, Hg J_2. Beim Umkrystallisiren mit Quecksilberjodid gingen sie sogleich in gelbes Salz (Schmelzpunkt 144°) über, ein Zeichen dafür, dass im Rohre nicht genügend Quecksilberjodid zur gleichzeitigen Bildung gelber Krystalle und von Ammonium-Quecksilberjodid vorhanden gewesen war.

Die kleine Quantität von Harz wurde mit Silberoxyd und Alkohol erwärmt und darauf filtrirt. Der Abdampfrückstand des Filtrates zeigte, mit Natronkalk geglüht, kein Sublimat von metallischem Quecksilber.

Unter den Reactionsproducten von Allyljodid auf weissen unschmelzbaren Präcipitat in Alkohol wurde regelmässig Salmiak vermisst, welcher im wässerigen Inhalte der Druckröhren stets beobachtet worden war, und in diesen waren andererseits niemals weisse Krystalle aufgetreten. Es lag darum die Vermuthung nahe, dass beide Erscheinungen im Zusammenhange ständen. Wenn folgende Gleichungen die Enstehung von Salmiak neben gelben Krystallen illustrirten

$$3HgNH_2Cl + 12\,C_3H_5J = 3(C_3H_5)_4NJ + 3HgJ_2 + 3HCl + 3HJ$$

$$2\,HJ + Hg\,NH_2\,Cl = Hg\,J_2 + N\,H_4\,Cl,$$

so vollzog sich die Bildung von Ammonium-Quecksilberjodid im Sinne der folgenden:

$$3HgNH_2Cl + 12\,C_3H_5J = 3(C_3H_5)_4NJ + 3HgJ_2 + 3HCl + 3HJ$$

$$3\,HJ + HgNH_2Cl = H_4NJ, HgJ_2 + HCl.$$

Jn den Röhren mit Wasserfüllung wurde auch Salmiak und Ammonium-Quecksilberjodid neben gelben Krystallen gefunden, in Alkoholröhren nur gelbes oder weisses Salz neben Ammonium-Quecksilberjodid. Da nun aber, wenn der Prozess nur im Rahmen der letzteren Gleichung verlief, nicht genügend Quecksilberjodid zur Bildung von gelbem Salze erzeugt wurde, musste das Auftreten des weissen oder gemischten Salzes in Alkoholröhren die Regel bilden, während die Entstehung der gelben Krystalle in Alkohol nur aussergewöhnlichen, secundären Zersetzungen, bei welchen Quecksilberjodid frei wurde, zuzuschreiben war.

Jn dieser Hinsicht unterschieden sich die Vorgänge im Wasser- und im Alkohol-beschickten Rohre.

Die Zwischenglieder von Ammonium- und Tetrallylammonium-Quecksilberjodid fehlten in beiden Fällen. —

Hierauf studirte ich das Verhalten des Allyljodides gegen Quecksilberdiamidochlorid in Gegenwart von Wasser und von Alkohol, und konnte auch hierbei nur die vollständige Uebereinstimmung mit den soeben geschilderten Vorgängen constatiren.

Jn den mit Wasser, schmelzbarem weissem Präcipitate und Allyljodid — 1 Mol. $Hg(NH_3)_2Cl_2$ auf 2 Mol. C_3H_5J und mehr — gefüllten Röhren enthielt der wässerige Antheil Salmiak, Allyljodid, Jod- und Chlorwasserstoff und das Doppelsalz NH_4J, HgJ_2, welches vom Chlorammonium durch Aether getrennt, den Schmelzpunkt 110° besass. — Derselbe wurde vorher bei einer reinen Verbindung, die aus Ammoniumjodid und Quecksilberjodid in wässeriger Lösung durch Ausschütteln mit Aether dargestellt worden, ermittelt. — Der harzige, feste Theil schloss gelbe Krystalle ein, die in bekannter Weise daraus isolirt wurden. Sie schmolzen bei 144° und lieferten Tetrallylammonium-Platinchlorid mit 25,9% Glührückstand; durch Silberoxyd nicht fäll-

bares Quecksilber enthielten Harz und Krystalle nicht.

Der Jnhalt der Alkoholröhren bestand aus einer rothbraunen Lösung und gelben, tafelförmigen Krystallen, welche bei 144° schmolzen. Erstere wurde eingedampft und mit Silberoxyd und Wasser der Destillation unterworfen. Die in Alkohol aufgefangenen Destillationsproducte ergaben ein Platinsalz, dessen Platingehalt, durch Glühen ermittelt, 44,5% betrug. Der nicht bis zur Trockene eingedampfte Destillationsrückstand wurde filtrirt und mit heissem Wasser gewaschen. Jn Filtrat und Waschwässern konnte Quecksilber nicht nachgewiesen werden.

Schliesslich versuchte ich die Darstellung einer Quecksilber-substituirten Ammoniumbase durch Einwirkenlassen von Quecksilberallyljodid auf alkoholisches Ammoniak einerseits und auf weissen, unschmelzbaren Präcipitat in Wasser oder Alkohol andererseits. Jn alkoholischem Ammoniak löste sich Quecksilberallyljodid fast momentan. Die Mischung im Einschmelzrohre bestand aus 17 Theilen massanalytisch ermitteltem Ammoniak und 672 Theilen mit Quecksilber und Alkohol vorher tüchtig durchgeschütteltem Allyljodid. Jm Wasserbade wurde eine halbe Stunde erwärmt, und dann nach dem langsamen Erkalten eine brillante Krystallisation von gelben Täfelchen wahrgenommen, die wieder nichts Anderes waren, als $3\ (C_3\ H_5)_4\ N\ J,\ 4\ Hg\ J_2$ (Schmelzp. 144°). Die von ihnen getrennte, alkoholische Lösung wurde mit Silberoxyd digerirt (Ammoniakgeruch), und im Filtrate auf gelöstes Quecksilber untersucht, welches nicht gefunden wurde.

Wenn das Erwärmen der Röhren im Wasserbade längere Zeit andauerte, krystallisirten keine gelben Tafeln mehr aus. Der abgedampfte Röhreninhalt, eine dunkele Krystallmasse, zersetzte sich dann mit Wasser, indem Quecksilberjodid ausgeschieden wurde und entwickelte, mit Kalilauge angerieben, neben Ammoniak einen fischartigen Geruch. Wahrscheinlich hatten sich hierbei Allylammonium-Quecksilberjodid-Doppelsalze gebildet, die ich indessen nicht näher untersucht habe. Jch beschränkte

mich darauf, die Abwesenheit einer Quecksilber-substituirten Ammoniumbase festzustellen.

Mit weissem unschmelzbarem Präcipitat setzte sich Quecksilberallyljodid ebenfalls um. Wenn Röhren ausser mit diesen beiden — im Verhältnisse von 2 Atomen Jod auf 1 Atom Quecksilber des Präcipitates — mit Wasser beschickt und zugeschmolzen erwärmt wurden, erhielt ich nach vollendeter Zersetzung aus ihrem eingedampften, wässerigen Inhalte nur einen geringen Rückstand, der hauptsächlich aus Ammoniaksalzen und Quecksilberjodid bestand, und der gelbe pulverige Antheil des Röhreninhaltes gab an siedenden Alkohol ein gelbes Quecksilbersalz ab, welches Anfangs bei 142° schmolz, jedoch, mehrmals in Alkohol aufgelöst und durch Wasser wieder daraus abgeschieden, den Schmelzpunkt 144° und die übrigen Eigenschaften der Verbindung $3(C_3H_5)_4NJ, 4HgJ_2$ annahm. Weder wässeriger noch fester Antheil der Röhren enthielt Quecksilber in einer Form, in welcher es durch Silberoxyd nicht abgeschieden wurde. Auch beim letzten derartigen Versuche, wobei Quecksilberamidochlorid und Quecksilberallyljodid in Gegenwart von Alkohol im zugeschmolzenen Rohre aufeinander reagirten, wurde solche nicht beobachtet, doch konnte auch hierbei wieder das Salz $3(C_3H_5)_4NJ, 4HgJ_2$ gewonnen werden.

Bei allen 3 Versuchen mit Quecksilberallyljodid war in der Röhre Quecksilber abgeschieden worden.

Eine höhere Temperatur, 130—150°, bewirkte in allen Fällen Quecksilberabscheidung, und von einer Quecksilbersubstituirten Base war, wie sonst auch, keine Spur vorhanden.

Das Hauptproduct der Reaction bei allen diesen Versuchen, waren immer Tetrallylammonium-Quecksilberjodid und Ammoniumsalze. Nur in einem Falle, als Quecksilberallyljodid auf alkoholisches Ammoniak einwirkte, wurden intermediäre Allylamin-Quecksilberdoppelsalze angetroffen, wenn nicht überhaupt aus der stets zu niedrig ausgefallenen Platinbestimmung des gewonnenen Platinsalmiaks auch auf das Vorhandensein einer geringen

Menge von Allylaminsalzen geschlossen werden darf. Diese Beobachtung steht vollkommen im Einklange mit den Resultaten von Cahours und Hofmann, welche bei der Reaction von Allyljodid auf Ammoniak fast ausschliesslich Tetrallylammoniumjodid erhielten. Wie gross der Hang der Allylhaloïde zur Bildung einer Tetrabase ist, beweist auch die Entstehung von Tetrallylammoniumbromid auf der Stelle beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Allylbromid, und nicht minder die Thatsache, dass schon beim Kochen von weissem Präcipitat mit alkoholischer Allyljodidlösung im Ueberschusse gelbes Tetrallylammonium-Quecksilberjodid erhalten wurde, welches durch Umkrystallisiren gereinigt, bei 144° schmolz, ein Platinsalz mit 25,52% Platingehalt lieferte und sich zum Unterschiede von manchem Salze aus Autoklaven vollständig in Königswasser löste. Es braucht nicht erst erwähnt zu werden, dass diese ebenso bequeme, als ergiebige Darstellungsweise des Tetrallylammonium-Quecksilberjodides den übrigen vorgezogen wurde, wenn es sich um die schnelle Reindarstellung beliebiger Quantitäten von Tetrallylammoniumjodid oder -chlorid handelte.

Ueber den Zersetzungsprozess, welchen der weisse Präcipitat in Gegenwart von Allyljodid erlitt, geben die Untersuchungen von Schwarzbach (Ber. d. d. ch. Ges. VIII 1231) Aufschluss. Derselbe fand, dass sich Quecksilberamidochlorid mit alkoholischer Jodlösung regelmässig früher oder später unter Explosion in Quecksilberchlorid und -jodid, Stickstoff und Jodstickstoff und Jodwasserstoff zersetzte, dass dabei also eine totale Auflösung des Präcipitatmolekül's in die einzelnen Atome erfolgte. Nicht vollends so weit geht der Zerfall, wenn ein Kohlenwasserstoffrest zugegen ist. So beobachtete Rudolph (Ber. d. d. ch. Ges. XI 78), dass bei der Einwirkung von Jod auf Forster's phenylirten weissen Präcipitat (Ber. d. d. ch. Ges. VII 294) sich Dijodanilin bildete. Auch bei der Wechselzersetzung der Alkyljodide — und ihnen analog verhält sich

Allyljodid — mit Quecksilberamidochlorid bleibt die Amidgruppe intakt und giebt später durch Substitution ihres Wasserstoffes zur Bildung von Allylammoniumjodiden Veranlassung, die sich mit Quecksilberjodid zu Doppelsalzen vereinigen. Die freie Jodwasserstoffsäure setzte sich mit einem Theile des Präcipitates um und bewirkte so die Bildung von Ammoniumsalzen. Neben diesem normalen Verlaufe sind freilich auch meistens secundäre Reactionen wie z. B. das Auftreten brennbarer Gase und die Abscheidung von Quecksilber beobachtet worden, doch lassen sich dieselben leicht auf die reducirende Wirkung der Jodwasserstoffsäure zurückführen. Die Entstehung einer Quecksilber-substituirten Ammoniumbase bleibt aber immer räthselhaft, und die Thatsache, dass eine solche nur ein einziges Mal in einer sehr complicirt zusammengesetzten Quecksilberverbindung angenommen werden musste, nicht aber mit Sicherheit nachgewiesen worden ist, dass ferner 3 mal unter vollkommen gleichen Bedingungen analoge Verbindungen nicht gefunden werden konnten, ist dazu geeignet, bis auf Weiteres die Bildung der Quecksilber-substituirten Tetrabase in Abrede zu stellen.

Im Anschlusse hieran will ich die Versuche nicht unerwähnt lassen, welche ich über die Einwirkung mehrfach jodirter Kohlenwasserstoffe auf weissen Präcipitat anstellte. Ich erhitzte Jodoform und Quecksilberamidochlorid — 2 Atome Jod auf 1 Atom Quecksilber — mit Wasser im Einschmelzrohre im Wasserbade. Nach vollendeter Umsetzung, die jedoch in den meisten Fällen ein vorzeitiges Zerspringen der Röhre unterbrach, bestand der Röhreninhalt aus einer gelben Flüssigkeit und grossen Mengen von Quecksilberjodid. Der Gasdruck war bedeutend und veranlasste die grosse Zahl der Explosionen. Das Gas selbst war brennbar, und die leuchtende Flamme desselben ein Zeichen dafür, dass ein Theil vom Kohlenstoffe des zersetzten Jodoforms im Gase enthalten war.

Ausser einer kleinen Menge von Salmiak vermochte ich aber keinen Stickstoff-haltigen Körper im gesammten Röhreninhalte nachzuweisen.

Druckfehler-Berichtigung.

Seite 5 Zeile 1 lies A. W. Hofmann statt A. W. Hoffmann.
„ 8 „ 13 „ auskrystallisirten „ aus krystallisirten.
„ 9 „ 10 „ Ammoniak „ Ammonik.
„ 10 „ 17 „ Atome „ Antone.
„ 10 „ 18 „ deshalb „ desshalb.
„ 11 „ 3 „ Tetraethylammoniumjodid, Quecksilberjodid und -jodür etc.
statt Tetraethylammoniumjodid und -jodür etc.

Seite 12 Zeile 20 lies $2(C_2H_5)_4NJ$; $(C_2H_5)_3$ etc.
statt $2(C_2H_5)_4NJ\,(C_2H_5)_3$ etc.

„ 13 „ 5 „ $= \left[\begin{matrix}2\,(C_2H_5)_4NJ \\ 2\,(C_2H_5)_3 \\ 2\,(C_2H_4) \\ Hg\end{matrix}\right]N_2\,J_2 \Big\} 7\,Hg\,J_2 \Big]$

statt $= \left[\begin{matrix}2\,(C_2H_5)_4NJ \\ 2\,(C_2H_5)_6 \\ 2\,(C_2H_4) \\ Hg\end{matrix}\right]N_2\,J_2 \Big\} 7\,Hg\,J_2 \Big]$

Seite 15 Zeile 14 lies zufolge statt zu Folge.
„ 15 „ 22 „ Doppelsalze NH_4J etc. statt Doppelsalze. NH_4J etc.
„ 16 „ 7 „ Quecksilber statt Queckksilber.
„ 16 „ 14 „ $C_n\,H_{2n+1}$ $n-1$ Atome etc.
statt $C_n\,H_{2n+1}$ $^{n=1}$ Atome etc.
„ 16 „ 30 „ erblickte statt erblicke.
„ 16 „ 32 „ zweifach Quecksilber-substituirten
statt zweifach-Quecksilber substituirten.
„ 16 „ 35 „ an Professor Schultze statt an den Professor Schultze.
„ 19 „ 20 „ Namen statt Name.
„ 21 „ 1 „ Analyse „ Anaysel.
„ 21 „ 12 „ An-nahme „ An.nahme.
„ 23 „ 13 „ derselben „ derselbe.
„ 35 „ 3 „ detailirten „ detaillirten.
„ 40 „ 22 „ entfärbte „ entfärbt.
„ 40 „ 27 „ Polyjodide „ Polijodide.
„ 43 „ 30 „ Tetrallylammonium-Quecksilberjodid
statt Tetrallylammoniumquecksilberjodid.

Druck von Conrad Hopp in Dirschau.